

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

**CRESCIMENTO TÉRMICO DE FILMES DIELÉTRICOS  
SOBRE SiC E CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS  
FORMADAS**

*Cláudio Radtke*

Tese elaborada sob a orientação da Professora Doutora Fernanda Chiarello Stedile, apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito final à obtenção do título de Doutor em Física

Porto Alegre, abril de 2003

à Fernanda e ao Israel,  
pela amizade e dedicação

## AGRADECIMENTOS

Desde que comecei o meu doutorado, convivi com algumas pessoas que tornaram o meu trabalho mais fácil, de mais alta qualidade e até mesmo possível. Nesse pequeno espaço, gostaria de lembrar algumas dessas pessoas:

Meus pais e meu irmão, por todo o suporte que recebi;

Meus amigos Rafael, Rubens e Tânia;

Os colegas de laboratório, que formam um grupo de trabalho e de amigos fantástico: Carlos, Cristiano, Elisa, Fernanda, Gabriel, Israel, Jonder, Karen, Miotti e Peewee;

Os funcionários da universidade, especialmente os do Laboratório de Implantação Iônica, que propiciaram a realização de minhas experiências;

Ao grupo de amigos que formei na Universidade: Artur, Jorge, Mateus, Palmieri, Parizotto e Ricardo;

O professor Henri Boudinov, por sua ajuda e explicações;

Os professores Rita Maria Cunha de Almeida, Fernando Cláudio Zawislak e Márcia Cristina Bernardes Barbosa, os quais me incentivaram a ingressar no doutorado.

A todos eles gostaria de expressar o meu profundo agradecimento.

## ÍNDICE

Resumo	vi
Abstract	vii
1 Introdução.....	1
2 Métodos de Preparação dos Filmes Dielétricos sobre Si e SiC.....	7
3 Técnicas de Caracterização das Amostras.....	11
3.1 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS).....	11
3.2 Espalhamento de Íons.....	22
3.2.1 Fator Cinemático.....	23
3.2.2 Seção de Choque de Espalhamento.....	23
3.2.3 Perda de Energia de Íons.....	26
3.2.4 Neutralização de Íons.....	27
3.2.5 Canalização.....	28
3.2.6 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	30
3.2.7 Espalhamento de Íons de Baixas Energias (ISS).....	32
3.3 Análise por Reações Nucleares.....	34
3.3.1 Dosagem de $^{18}\text{O}$ .....	37
3.3.2 Dosagem de $^{15}\text{N}$ .....	38
3.3.3 Perfil de Concentração de $^{18}\text{O}$ .....	40
3.3.4 Perfil de Concentração de $^{15}\text{N}$ .....	45
3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	47
4 Estágios Iniciais da Oxidação do SiC.....	51
4.1 Introdução.....	51

4.2 Procedimento Experimental.....	53
4.3 Resultados, Discussão e Conclusões Parciais.....	55
5 Mecanismo e Etapa Limitante do Crescimento Térmico de Filmes de SiO <sub>2</sub> sobre SiC.....	61
5.1 Introdução.....	61
5.2 Procedimento Experimental.....	64
5.3 Resultados, Discussão e Conclusões Parciais.....	66
6 Oxidação Térmica de SiC Irradiado com Íons.....	73
6.1 Introdução.....	73
6.2 Procedimento Experimental.....	75
6.3 Resultados, Discussão e Conclusões Parciais.....	76
7 Nitretação de Estruturas SiO <sub>2</sub> /SiC.....	90
7.1 Introdução.....	90
7.2 Procedimento Experimental.....	93
7.3 Resultados, Discussão e Conclusões Parciais.....	95
8 Conclusões Gerais e Perspectivas.....	100
9 Referências.....	104
10 Anexo I .....	112

## RESUMO

Na presente tese, foi investigado o crescimento térmico de filmes dielétricos (óxido de silício e oxinitreto de silício) sobre carbeto de silício. Além disso, os efeitos da irradiação iônica do SiC antes de sua oxidação, com o intuito de acelerar a taxa de crescimento do filme de SiO<sub>2</sub>, também foram investigados. A tese foi dividida em quatro diferentes etapas. Na primeira, foram investigados os estágios iniciais da oxidação térmica do SiC: mudanças no ambiente químico dos átomos de Si foram observadas após sucessivas etapas de oxidação térmica de uma lâmina de SiC. A partir desses resultados, em conjunto com a análise composicional da primeira camada atômica da amostra, acompanhou-se a evolução do processo de oxidação nesses estágios iniciais. Na etapa seguinte, foram utilizadas as técnicas de traçagem isotópica e análise por reação nuclear com ressonância estreita na curva de seção de choque na investigação do mecanismo e etapa limitante do crescimento térmico de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC. Nesse estudo, compararam-se os resultados obtidos de amostras de óxidos termicamente crescidos sobre Si e sobre SiC. Na terceira etapa, foram investigados os efeitos da irradiação iônica do SiC antes de sua oxidação nas características finais da estrutura formada. Finalmente, compararam-se os resultados da oxinitreção térmica de estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC e SiO<sub>2</sub>/Si utilizando dois diferentes gases: NO e N<sub>2</sub>O.

## ABSTRACT

This thesis concerns the thermal growth of dielectric films (silicon dioxide e silicon oxinitride) on silicon carbide. Furthermore, the effects of ion irradiation of SiC prior to its oxidation, aiming at accelerating the rate of the SiO<sub>2</sub> film growth, were also studied. The thesis was divided in four different parts. In the first one, the initial stages of SiC thermal oxidation were investigated: modifications in the chemical environment of Si atoms were observed after successive oxidation steps of a SiC wafer. These results, in conjunction with the compositional analysis of the topmost atomic layer, were used to observe the evolution of the oxidation process in these initial stages. In the next part, isotopic tracing allied to narrow resonance nuclear reaction analysis were used to investigate the mechanism and limiting step of the thermal growth of SiO<sub>2</sub> on SiC. The results obtained from samples prepared on SiC were compared to those prepared on Si. In the third part, the effects of ion irradiation of SiC prior to its oxidation on the characteristics of the final structure were investigated. Finally, the results from thermal oxinitridation of SiO<sub>2</sub>/SiC and SiO<sub>2</sub>/Si structures using two different gases, namely NO and N<sub>2</sub>O, were compared.

## 1 INTRODUÇÃO

O material Carbeto de Silício (SiC) foi identificado pela primeira vez por Moissan em 1905 em um meteorito descoberto no estado de Arizona nos EUA [1]. Apesar desse composto ser estável e seus elementos serem abundantes, nunca foram encontrados grandes depósitos desse material na natureza. Com o desenvolvimento de um método industrial para a produção de SiC, esse material começou a ser utilizado como abrasivo. Mas a partir da construção do primeiro LED de SiC, outras propriedades desse material começaram a ser exploradas, principalmente na área de dispositivos eletrônicos.

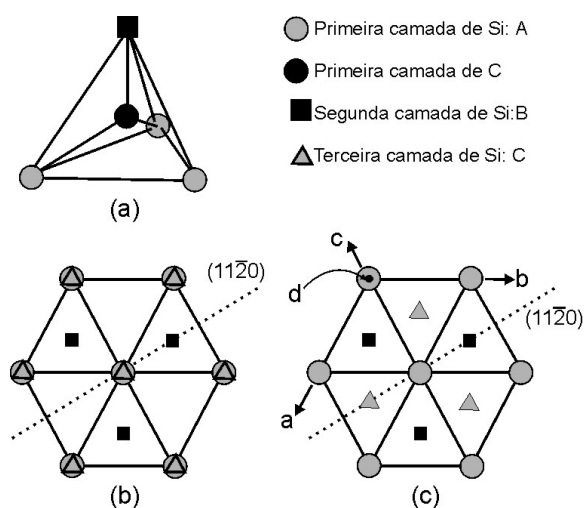


Figura 1.1 – (a) Tetraedro elementar do SiC e projeções das diferentes posições dos átomos de Si na estrutura (b) hexagonal e na (c) cúbica.

O SiC tem uma forte tendência a cristalizar em inúmeras formas diferentes conhecidas por politipos. A unidade fundamental desses politipos consiste em um tetraedro, no centro do qual há um átomo de C que se liga a quatro átomos de Si localizados nos vértices do tetraedro, da mesma forma, cada átomo de Si é circundado por quatro átomos de C. Nos monocristais de SiC, os tetraedros estão dispostos de tal forma que os átomos de cada elemento estão em planos paralelos, formando uma rede hexagonal (ver Figura 1.1). A diferença entre os diversos politipos é a ordem de “empilhamento” dos tetraedros. Existem



duas seqüências básicas de empilhamento: se as projeções dos átomos de Si, em três camadas sucessivas, estiverem em três diferentes posições, A (círculos), B (quadrados) e C (triângulos), a estrutura cúbica é formada; a estrutura hexagonal é formada quando as projeções dos átomos de Si na terceira camada coincidem com a posição A dos átomos de Si na primeira camada.

Todas as diferentes formas do SiC podem ser descritas no sistema de eixos hexagonal, com três eixos em um plano (a,b e c), formando ângulos de  $120^\circ$  entre eles, e um outro eixo perpendicular a esses (d). Na Figura 1.1, os eixos e a base hexagonal da célula unitária são mostrados. Nessa figura, também é possível observar que os planos  $(11\bar{2}0)$  são muito úteis para representar a estrutura do cristal de SiC, uma vez que todos os átomos relevantes para a determinação da estrutura ficam nesses planos. Na Figura 1.2, são mostradas as representações nesses planos das estruturas cúbica e hexagonal. Na Figura 1.3, as posições dos átomos de Si nos planos  $(11\bar{2}0)$  dos polítipos mais comuns do SiC são representados.

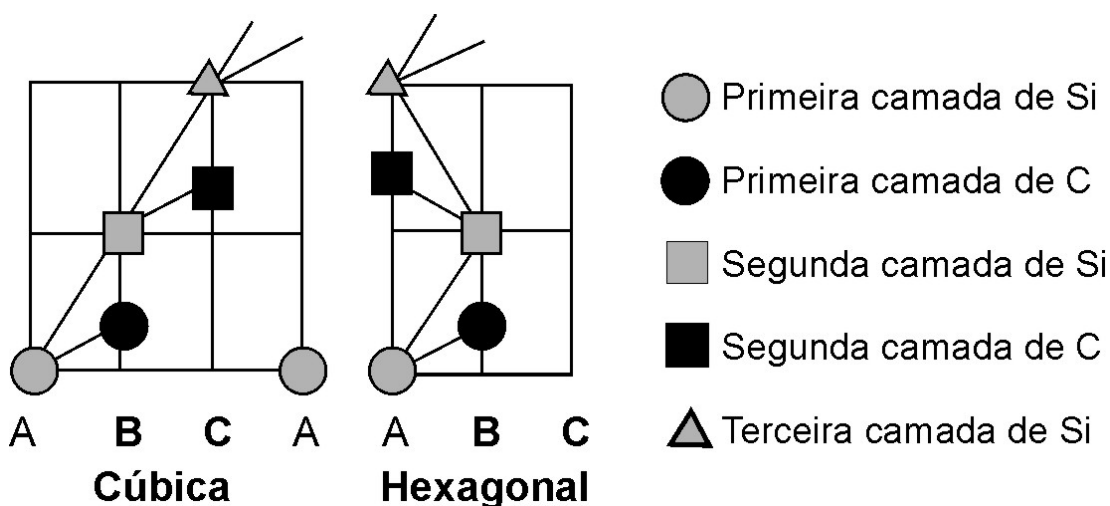


Figura 1.2 – Posição dos átomos de Si e C nos planos  $(11\bar{2}0)$  das estruturas cúbica e hexagonal.

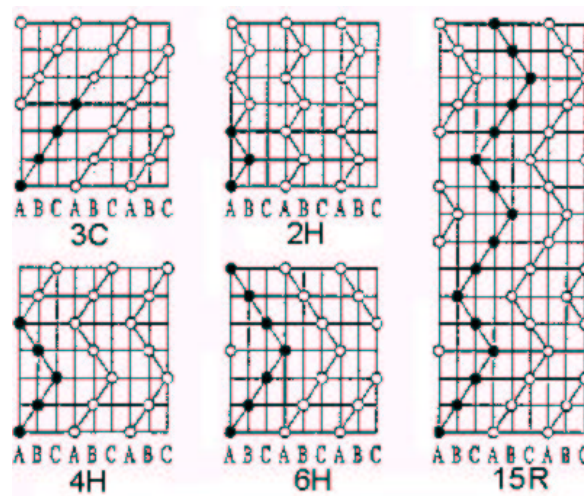


Figura 1.3 – Posição dos átomos de Si no plano (1120) nos diferentes politipos. A designação de cada politipo está abaixo de cada esquema. C, H e R correspondem a cúbico, hexagonal e romboédrico, respectivamente.

Algumas propriedades do SiC são fortemente relacionadas ao politipo. Um exemplo é a largura da banda proibida. Enquanto que para o politipo 3C a largura da banda proibida é de 2,3 eV, no caso do politipo 4H esse valor é de 3,3 eV. Esses valores são maiores do que os de outros semicondutores como o Si e o GaAs (1,1 e 1,4 eV, respectivamente), permitindo a fabricação de dispositivos de SiC que poderão operar em altas temperaturas. Os dispositivos atuais fabricados sobre Si devem operar em temperaturas inferiores a 125 °C, devido as correntes de fuga que surgem em temperaturas superiores a esse valor. Com a substituição de Si por SiC, as temperaturas de trabalho poderão ser muito mais altas. Alguns grupos de pesquisa já publicaram resultados onde dispositivos MOSFET (transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor) de SiC funcionaram em temperaturas superiores a 500 °C [2]. Um dos diversos exemplos de aplicação é a aviação: dispositivos poderão ser colocados próximos às turbinas, área de altas temperaturas. Assim, a quantidade de cabos nas aeronaves poderá ser largamente reduzida [3]. Além da superfície externa de aviões, outros ambientes, em que os dispositivos serão submetidos a condições extremas, também se beneficiarão dessa e de outras características do SiC como sua dureza (número 8 na escala Mohs de dureza, valor intermediário ao diamante e ao topázio) e resistência a ambientes químicos hostis.

Exemplos dessas aplicações são sensores de pressão utilizados em processos industriais e sensores de nível de combustível em automóveis.

Outra potencial aplicação do SiC é na fabricação de satélites. Atualmente, utilizam-se dispositivos de Si e GaAs, os quais necessitam de um sistema de arrefecimento para dissipar o calor gerado pelo circuito eletrônico do satélite. Com a utilização do SiC, o sistema de arrefecimento poder ser reduzido ou até mesmo removido, resultado da alta condutividade térmica desse material (3,0-3,8 W/cm· K à temperatura ambiente), maior do que qualquer outro metal em temperatura ambiente. Também será possível um melhor controle do funcionamento dos motores de combustão atuais, já que dispositivos de SiC poderão ser instalados diretamente sobre o motor.

Além de todas essas características citadas, existem mais duas de grande interesse: i) a alta tensão de ruptura dielétrica, que permite submeter dispositivos de SiC a tensões cerca de oito vezes maiores que as suportadas por dispositivos de Si, permitindo o funcionamento de transistores de potência, diodos, etc... nessas tensões elevadas (cerca de 1000 V); e ii) a alta velocidade de deriva dos elétrons, que permite a fabricação de dispositivos que operarão em altas frequências.

Apesar da existência de outros materiais semicondutores com características semelhantes às descritas acima, o SiC é o único sobre o qual é possível crescer termicamente um filme dielétrico de SiO<sub>2</sub>. Além de características como larga banda proibida (9 eV), alta resistividade ( $\sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ) e excelente rigidez dielétrica ( $\sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ ), o SiO<sub>2</sub> apresenta propriedades muito convenientes para o processo de fabricação de dispositivos como o alto ponto de fusão (1713 °C) [4]. Aliada a todas essas características, o SiO<sub>2</sub> possui boas propriedades isolantes mesmo quando utilizado em altas temperaturas [5]. Além disso, toda a tecnologia já desenvolvida para a utilização de SiO<sub>2</sub> em dispositivos fabricados sobre Si pode ser adaptada para o caso do SiC. O conjunto desses fatores torna o SiO<sub>2</sub> o material mais apropriado para ser utilizado como filme dielétrico em dispositivos de SiC e a estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC a mais atraente para a fabricação de dispositivos submetidos a essas condições extremas.

Apesar das inúmeras vantagens que o SiC apresenta nessas aplicações específicas, a sua larga utilização ainda não é uma realidade [6]. Existem algumas barreiras que inviabilizam a produção de dispositivos de SiC em escala comercial. Uma das principais é a obtenção de substratos de alta qualidade. O principal tipo de defeito encontrado nos substratos são os microtubos (*micropipes*), que são buracos que se formam no cristal durante o seu crescimento. Eles consistem em cilindros de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro que percorrem quase toda a extensão em profundidade da lâmina de SiC. Com os recentes estudos realizados sobre o crescimento do cristal, já se conseguiu reduzir sensivelmente a concentração desses defeitos, obtendo-se lâminas cuja concentração superficial de microtubos é de  $0,1 \text{ cm}^{-2}$ .

Além dos defeitos no cristal, outra área de intensa investigação é a da obtenção de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC com as requeridas propriedades elétricas. O principal problema dos filmes de  $\text{SiO}_2$  termicamente crescidos sobre SiC é a alta densidade de defeitos eletricamente ativos na interface formada com o substrato semicondutor [7], o que prejudica o funcionamento do dispositivo. Enquanto que os valores de densidade de estados na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  são cerca de  $10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ , os valores observados para estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  são uma ordem de grandeza maiores [4,8].

O SiC é oxidado com os mesmos equipamentos e técnicas utilizados na oxidação do Si, mas as taxas de oxidação desse material são muito inferiores a do Si. Além disso, a taxa de oxidação depende fortemente da face cristalina que está sendo oxidada: a face (0001), conhecida por face C, oxida de 3 a 10 vezes mais rápido do que a face (0001), face Si. A oxidação das faces (1100) e (1120) tem uma taxa intermediária entre as duas anteriores. Comparando as taxas de oxidação da face C com as da oxidação do Si, observa-se que o Si oxida aproximadamente 3 vezes mais rápido. Frente à taxa de oxidação reduzida em relação ao Si, tempos mais longos e/ou temperaturas de oxidação mais elevadas são empregados.

Para que se possa usufruir de todas as potencialidades do SiC, ainda é necessário investigar e compreender as causas das propriedades elétricas inferiores da estrutura  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  em comparação à estrutura  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Etapas desse trabalho envolvem a

investigação do processo de formação do filme dielétrico e sua análise composicional, para que se possa conhecer e controlar o surgimento de possíveis defeitos na estrutura. Além disso, modificações no processo de crescimento do filme de  $\text{SiO}_2$  (tempo, temperatura, etc.), bem como o tratamento posterior desse filme em diferentes atmosferas, devem ser investigados com o intuito de melhorar as propriedades finais da estrutura  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ .

Inserida nesse contexto, a presente tese foi dividida na forma descrita a seguir. No Capítulo 2, são descritos os fornos de tratamento térmico e os procedimentos de oxidação e nitretação das lâminas de SiC monocristalino. No Capítulo 3, as técnicas utilizadas na caracterização e análise das amostras são apresentadas. Os Capítulos subsequentes tratam do crescimento de filmes dielétricos de  $\text{SiO}_2$  pela oxidação térmica de SiC. No início de cada um desses capítulos, é feita uma contextualização do problema específico investigado. No Capítulo 4, são estudados os estágios iniciais da formação do filme de  $\text{SiO}_2$  e, no Capítulo 5, os mecanismos e etapas limitantes do crescimento térmico de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC. No Capítulo 6, é estudada a irradiação iônica do substrato de SiC, antes de sua oxidação, a fim de se obter filmes de  $\text{SiO}_2$  em tempos de oxidação mais curtos e/ou temperaturas menos elevadas. Nesse estudo, investigaram-se os efeitos da irradiação em algumas propriedades da estrutura formada. No Capítulo 7, são investigadas a composição e modificações sofridas por estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  submetidas a tratamentos em gases nitretantes. Esses tratamentos são conhecidos pela melhoria elétrica da estrutura final preparada dessa forma. Finalmente, no Capítulo 8, estão resumidas as principais conclusões do presente estudo e são apresentadas perspectivas de continuidade do trabalho.

## 2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS FILMES DIELÉTRICOS SOBRE Si E SiC

No presente trabalho, a preparação das amostras consistiu basicamente na exposição dos substratos semicondutores a uma atmosfera nitretante e/ou oxidante em altas temperaturas. Esse tipo de processo é realizado em fornos tubulares (aquecidos pelo efeito Joule), no interior dos quais há um tubo de quartzo que isola o sistema gás-amostra, evitando contaminações. Dois tipos de fornos foram utilizados nesse trabalho: um forno de atmosfera estática e outro que opera com um fluxo constante de gás.

O forno de atmosfera estática (Figura 2.1) consiste basicamente num tubo de quartzo conectado a um sistema de bombeamento que produz uma pressão de base da ordem de  $10^{-7}$  mbar. O forno foi construído para tratamentos que utilizam gases enriquecidos isotopicamente. O sensor de temperatura do forno, localizado próximo aos resistores elétricos do mesmo, não está em contato com a amostra durante o tratamento. Dessa forma, foi feita uma calibração prévia, comparando-se o valor de temperatura obtido nesse sensor com o obtido de um outro termopar colocado sobre um substrato padrão. Assim, foi possível realizar os tratamentos propriamente ditos sem a introdução de materiais metálicos no interior do tubo de quartzo, evitando a contaminação da amostra. Também foi determinado o perfil de temperatura no interior do forno ao longo do eixo do tubo de quartzo. Dessa forma, localizou-se uma região do forno onde há um patamar de temperatura (~2 cm). Colocando-se a amostra, que é uma lâmina quadrada de 5 mm de lado, nesse patamar, assegura-se a sua homogeneidade de temperatura durante o tratamento.

O procedimento realizado no tratamento das amostras é descrito a seguir: Primeiramente, a amostra é introduzida no interior do tubo. Logo após o fechamento do tubo, dá-se início ao processo de bombeamento, realizado até que se atinja a pressão de base desejada ( $10^{-7}$  mbar). Após o fechamento da válvula que conecta o tubo ao sistema de bombeamento, pressuriza-se a câmara com o gás de interesse, tipicamente a 100 mbar. O forno, que já está na temperatura de tratamento ( $\pm 1$  °C), é então deslocado sobre trilhos de forma a colocar as amostras na zona de aquecimento. Após cerca de 5 min, as amostras

atingem a temperatura ajustada. Após o término do tratamento é possível recuperar o gás utilizado, bombeando-o de volta para o seu recipiente pela imersão do reservatório de zeolita, conectado à garrafa, em nitrogênio líquido. No presente estudo, esse forno foi utilizado para a realização de tratamentos em atmosferas de  $^{18}\text{O}_2$  (enriquecido a 97% no isótopo  $^{18}\text{O}$ ),  $^{16}\text{O}_2$  (oxigênio natural com 99,8% do isótopo  $^{16}\text{O}$ ),  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$  (enriquecido a 99,7% em ambos os isótopos raros) e  $^{15}\text{N}_2\text{O}$  (enriquecido a 99,3% no isótopo  $^{15}\text{N}$ ). Nos tratamentos com oxigênio enriquecido ou não isotopicamente, correspondentes as oxidações secas do SiC realizadas no Capítulo 5, a recuperação do gás foi feita conforme a descrição anterior. Já no caso dos gases contendo nitrogênio, utilizados nas nitretações feitas no Capítulo 7, não foi necessária a construção de uma garrafa com reservatório de zeolita, bastando fazer a imersão da própria garrafa no nitrogênio líquido.

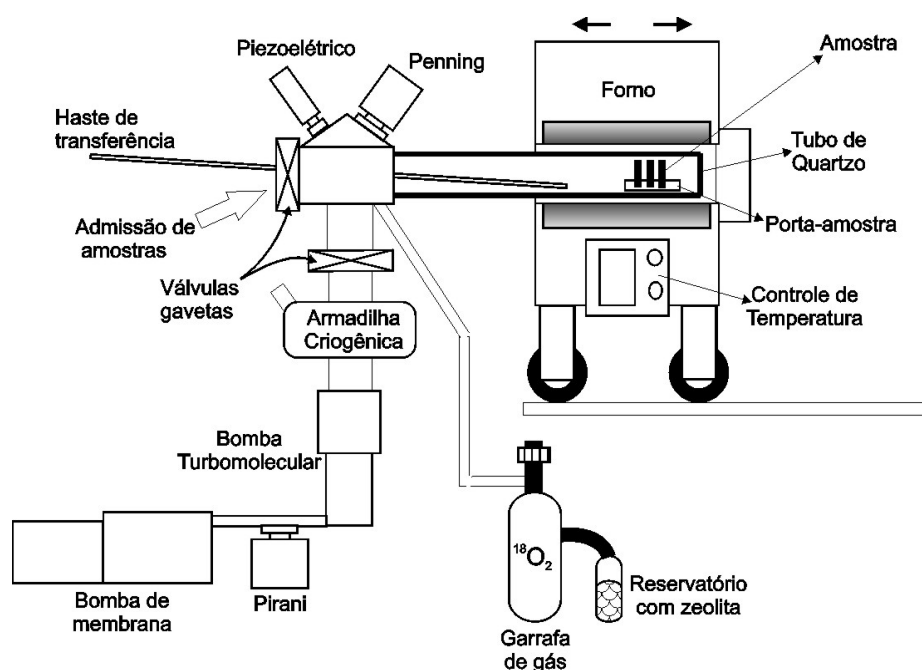


Figura 2.1 – Esquema do forno de atmosfera estática.

Um outro tipo de forno utilizado na oxidação térmica de lâminas de SiC é o forno de fluxo de gases (Figura 2.2), que foi construído para a preparação das amostras estudadas no Capítulo 6. Nesse tipo de forno, a amostra é aquecida até a temperatura desejada e exposta a um fluxo do gás de interesse. Como o tubo de quartzo é aberto à

atmosfera em uma das extremidades, a pressão de tratamento é a atmosférica. O fluxo do gás é ajustado por um controlador. Foi feita uma calibração de temperatura similar à realizada no forno estático. Nesse tipo de forno, é possível fazer uma oxidação térmica do tipo úmida, borbulhando o gás de tratamento ( $N_2$ ,  $O_2$  ou Ar) em um recipiente que contém água. A temperatura da água é mantida próxima a sua temperatura de ebulição a fim de se facilitar o transporte da mesma até o interior do forno onde estão as amostras. A temperatura do forno é mantida constante em torno do valor determinado em uma faixa de  $\pm 1$  °C.

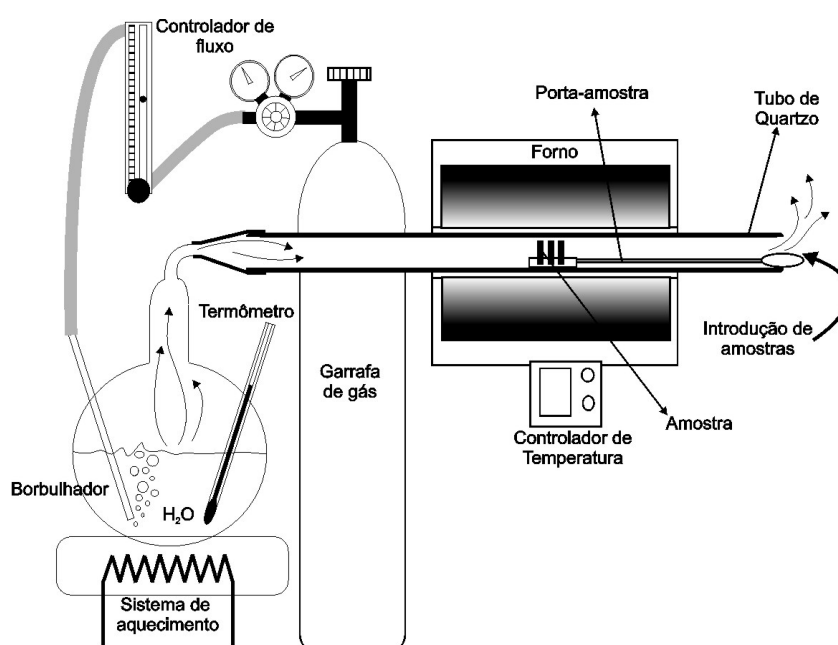


Figura 2.2 – Esquema do forno de fluxo de gases.

O procedimento realizado na oxidação úmida das amostras de SiC do Capítulo 7 consistiu em primeiramente ajustar o fluxo de Ar borbulhado na água – já aquecida até a temperatura desejada – e aquecer o forno de resistências até a temperatura de tratamento. Com todos estes parâmetros ajustados, introduzia-se a amostra no interior do tubo de quartzo, até a posição definida no processo de calibração. A amostra, uma vez colocada nessa posição, atinge a temperatura de tratamento em aproximadamente 2 min. Terminado o tratamento, desligava-se o forno de resistências e movia-se a amostra até uma posição de



menor temperatura na extremidade do tubo de Quartzo. Nessa posição, a amostra era mantida sob um fluxo de Ar (sem ser borbulhado em água) até atingir a temperatura ambiente.

### 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.1 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)

O esquema básico dos experimentos de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) é representado na Figura 3.1. A superfície a ser analisada é primeiramente colocada em um ambiente de ultra-alto vácuo (UHV) e, então, é irradiada com fótons com uma energia na faixa dos raios-X. Após a transferência de energia dos fótons aos elétrons de um nível interno, os elétrons emitidos (fotoelétrons) dos átomos próximos à superfície são então separados em energia e contados. A energia dos fotoelétrons é relacionada com o átomo emissor e com o ambiente químico desse átomo na amostra. Já a quantidade de fotoelétrons é relacionada à concentração do átomo emissor.

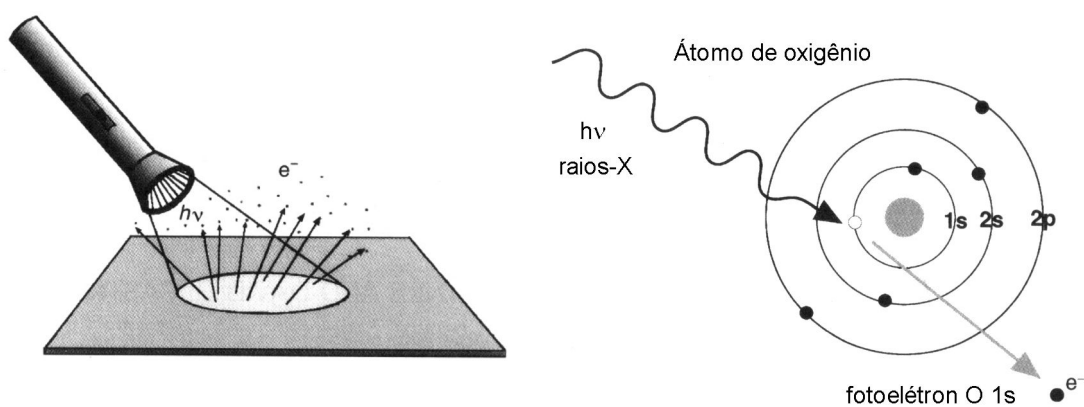


Figura 3.1– Esquema básico dos experimentos de XPS. A superfície de uma amostra é irradiada com fótons com energia na faixa dos raios-X, que possuem energia suficiente para emitir elétrons de níveis energéticos mais internos do átomo (Adaptada de [9]).

Para entendermos melhor os princípios da técnica de XPS, devemos analisar mais profundamente o processo de fotoemissão. Primeiramente, devemos lembrar que elétrons só serão ejetados de um átomo caso a radiação que incide sobre eles tenha uma frequência (energia) maior ou igual a um certo valor característico. Assim, se a energia do

fóton for muito baixa, nenhum processo de fotoemissão ocorrerá. À medida que a energia desse fóton é aumentada, começará a se observar, a partir de um determinado valor limite, o processo de fotoemissão. A energia cinética dos elétrons emitidos crescerá linearmente com a energia dos fótons incidentes: utilizando-se uma radiação incidente com energia maior que o valor limite citado anteriormente, o excesso de energia dos fótons, além desse valor, será transmitido para os elétrons. Outra característica importante desse processo é que, utilizando fótons energéticos o suficiente para produzir fotoelétrons, a quantidade desses fotoelétrons será proporcional à intensidade da radiação incidente.

A física básica desse processo pode ser descrita pela equação de Einstein

$$BE = hv - KE - \Phi_A \quad (1)$$

na qual BE é a energia de ligação do elétron no átomo,  $hv$  é a energia dos raios-X incidentes, KE é a energia cinética dos fotoelétrons que são detectados e  $\phi_A$  é a função trabalho da amostra. Assim, a energia de ligação, que contém as informações relevantes sobre o átomo no qual ocorreu o processo de fotoemissão, é facilmente calculada a partir dos valores de  $hv$  (conhecido), KE (determinado no experimento) e  $\phi_A$  (conhecido para cada material).

Frente à importância do valor da BE, torna-se necessária a determinação precisa da KE dos fotoelétrons e a utilização de um referencial energético adequado para a determinação da mesma. No caso de amostras condutoras, o espectrômetro e a amostra são usualmente aterrados. Assim, nivela-se o nível de Fermi ( $E_F$ ) de ambos a um mesmo valor energético. Através desse procedimento, determina-se KE como indicado na Figura 3.2. Como pode ser visto nessa figura, a soma de KE, BE e  $\phi_A$  não é mais igual à energia dos raios-X, como calculado na equação (1). A diferença deve-se à função trabalho do espectrômetro ( $\phi_S$ ). A função trabalho,  $\phi$ , é relacionada com  $E_F$  e a energia do nível de vácuo ( $E_{VAC}$ ) por:

$$\phi = E_{VAC} - E_F \quad (2)$$

Assim,  $\phi$  é a mínima energia necessária para a ejeção de um elétron que ocupa o nível  $E_F$ . A equação de Einstein torna-se então:

$$BE = h\nu - KE - \phi_S \quad (3)$$

Analisando essa equação, percebe-se que, para o cálculo da BE, são necessários os valores de KE e  $\phi_S$ . O valor de  $\phi_S$  é obtido a partir da comparação dos espectros obtidos de padrões com seus respectivos valores de BE presentes na literatura e KE é determinado experimentalmente.

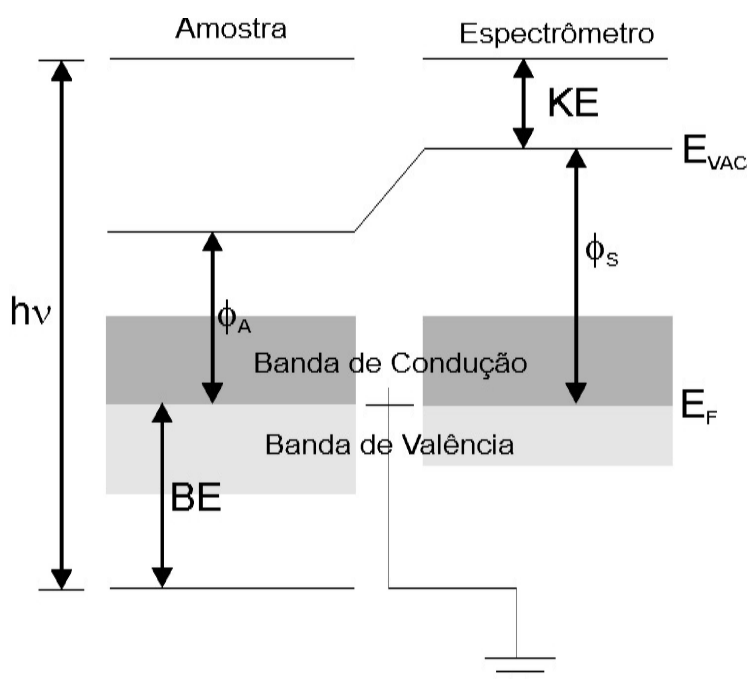


Figura 3.2 – Diagrama energético de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro. Os níveis de Fermi da amostra e do espectrômetro estão alinhados de tal forma que BE é referenciado a  $E_F$ . A medida de BE depende da função trabalho do espectrômetro  $\phi_S$ .

Caso a amostra não seja condutora o suficiente para a compensação da carga positiva criada na mesma durante o processo de fotoemissão, torna-se necessária a neutralização dessa carga excedente. Usualmente, nesse caso, utiliza-se um feixe de elétrons de baixa energia ( $< 20$  eV). Nesse novo esquema experimental, não é mais válida a relação dada pela equação 3, sendo necessária uma correção que leve em conta a energia

do feixe de elétrons. Nas análises das amostras da presente tese, não foi necessária a utilização de tal procedimento de neutralização da carga, uma vez que os filmes dielétricos analisados eram suficientemente finos para permitir o fluxo de cargas e neutralizar a amostra.

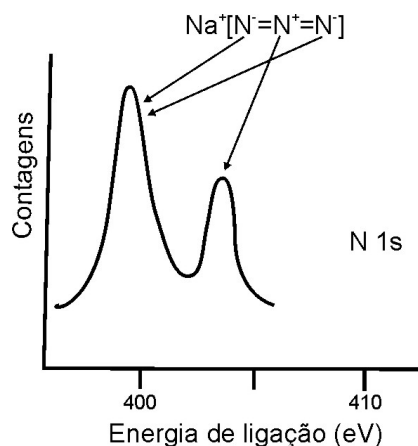


Figura 3.3 – Região do nível N 1s de um espectro XPS do sólido  $\text{NaN}_3$  (Adaptada de [10]).

Na investigação de moléculas e sólidos, muitas vezes não se está interessado no valor absoluto de BE, mas na mudança dessa energia entre dois ambientes químicos de um mesmo átomo. Essa diferença em energia é conhecida como deslocamento químico. Um exemplo desse fenômeno é o espectro XPS do íon azida  $\text{N}_3^-$  de uma amostra sólida de  $\text{NaN}_3$  (Figura 3.3). Nesse espectro, observam-se dois picos na região de energia de ligação correspondente ao nível interno 1s do N, separados por 6 eV. O pico de mais alta energia de ligação é relacionado ao átomo central do íon, enquanto que o pico de menor energia de ligação, cuja intensidade é o dobro, é relacionado aos átomos das extremidades. Esse fenômeno pode ser compreendido pela análise da estrutura do íon,  $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ , na qual a densidade de carga negativa é maior nos átomos da extremidade do íon. Assim, a energia de ligação dos elétrons dos níveis internos desses átomos torna-se menor, devido à blindagem exercida pela maior concentração eletrônica.

Outro importante aspecto que deve ser observado na interpretação de espectros de XPS é a profundidade de análise. Enquanto que para raios-X de 1 keV (típica

ordem de grandeza para fontes de raios-X utilizadas em XPS) a profundidade de penetração é de aproximadamente 1000 nm, elétrons dessa energia atravessam somente cerca de 10 nm de matéria sólida. Devido a essa diferença, a técnica de XPS, na qual se detectam os fotoelétrons emitidos, é sensível à superfície da amostra, pois fotoelétrons emitidos abaixo de uma certa profundidade não conseguem deixar a amostra e serem detectados.

Nos experimentos de XPS, só estamos interessados nos fotoelétrons que não perderam energia ao atravessar o material analisado. Se um fotoelétron perder energia nesse processo, mas ainda assim tiver energia suficiente para sair do material, ele só irá contribuir para as contagens de fundo do espectro, não fazendo parte do pico de fotoemissão (Figura 3.4). A probabilidade de ocorrência de um processo de espalhamento inelástico do fotoelétron é determinada pela energia desse fotoelétron e pelo material pelo qual ele está atravessando. O espalhamento inelástico é descrito pela seguinte equação de decaimento exponencial:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{x}{\lambda(KE,Z)}\right) \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

onde  $I_0$  é a quantidade de fotoelétrons gerada na superfície da amostra,  $I(x)$  é a quantidade de fotoelétrons que não perderam energia oriundos de uma profundidade  $x$ ,  $\theta$  é o ângulo entre a direção de emissão e a normal à superfície da amostra e  $\lambda(KE,Z)$  é uma constante que depende do material analisado ( $Z$ ) e da energia cinética do fotoelétron ( $KE$ ), denominada livre caminho médio inelástico.

O caminho livre médio inelástico já foi determinado para vários materiais e energias dos fotoelétrons. A sua dependência com a energia dos fotoelétrons é mostrada na Figura 3.5, onde se observa uma curva cujo mínimo encontra-se dentro de uma faixa de 50 a 100 eV para vários átomos. O valor mínimo observado para o livre caminho médio inelástico dos elétrons é aproximadamente 5 Å.

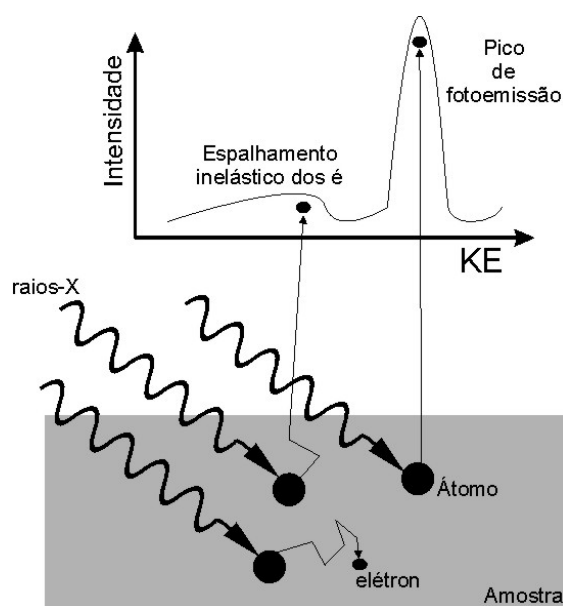


Figura 3.4 – Esquema do processo de fotoemissão. Somente os fotoelétrons que deixarem a amostra sem ter perdido energia contribuirão para o pico de fotoemissão de interesse. Os outros elétrons, que sofreram espalhamento inelástico, contribuirão para o fundo do espectro.

Devido ao comportamento exponencial dado pela equação 4, não é possível obter um único valor para a profundidade de análise da técnica de XPS. Como aproximadamente 63 % dos fotoelétrons de um determinado pico são originados em uma camada junto à superfície da amostra, cuja espessura é de  $\lambda \cdot \cos\theta$ , utiliza-se o valor de  $\lambda$  (ou múltiplos do mesmo) como medida de profundidade de análise. A seguir são listados alguns valores múltiplos de  $\lambda$  com as correspondentes percentagens de fotoelétrons que participam do pico de fotoemissão:  $2\lambda \sim 86\%$ ,  $3\lambda \sim 95\%$  e  $5\lambda \sim 99\%$ . Cabe ressaltar a importância da dependência da profundidade de análise com o cosseno do ângulo  $\theta$ . Na Figura 3.6, é mostrado um esquema onde se pode observar como a mudança do ângulo  $\theta$  altera a profundidade de análise. Essa variante da técnica de XPS é conhecida por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X resolvida em ângulo (ARXPS), e foi utilizada por nós na análise das amostras do Capítulo 4.

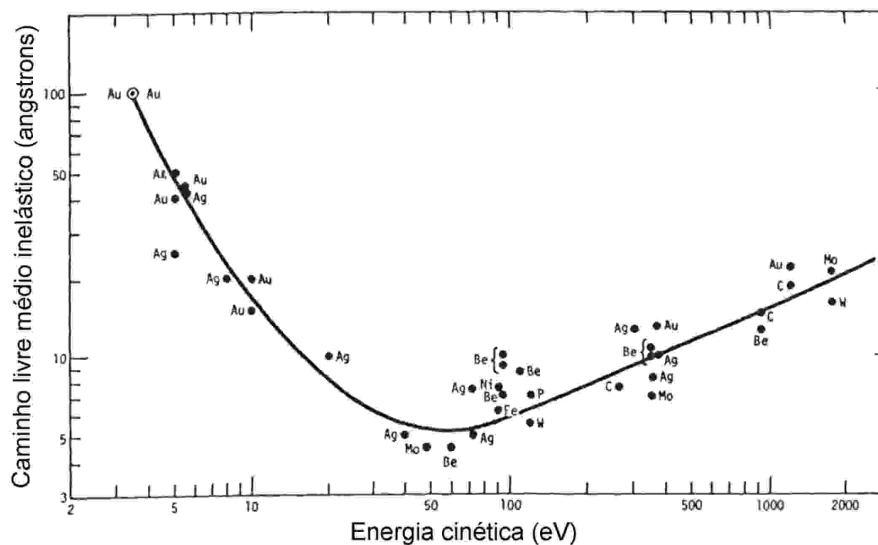


Figura 3.5 – “Curva universal” do caminho livre médio inelástico em função da energia cinética dos elétrons. Os pontos correspondem a medidas individuais (Adaptada de [11]).

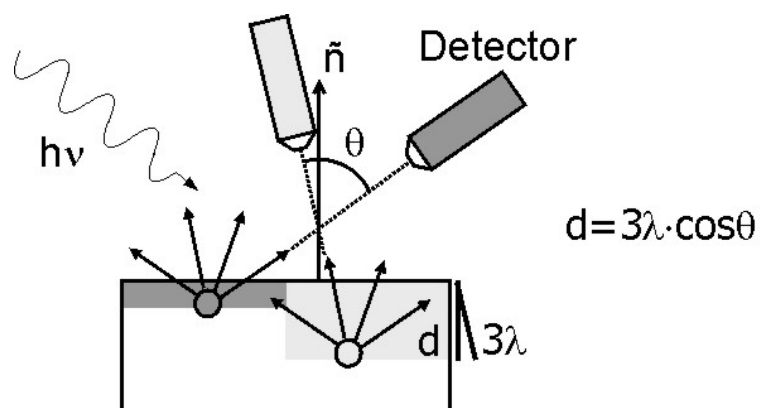


Figura 3.6 – Esquema simplificado de experimentos de ARXPS. São mostradas duas diferentes situações onde o ângulo entre a normal à superfície da amostra e o eixo de detecção ( $\theta$ ) é alterado. Diminuindo-se  $\theta$ , aumenta-se a profundidade da amostra que é analisada ( $d$ ).

Na Figura 3.7, é mostrado um diagrama do equipamento utilizado em medidas de XPS no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS. O sistema de vácuo da câmara de análise consiste em bombas primárias de aletas rotativas (não mostradas no diagrama), bombas turbomoleculares, uma bomba iônica e uma sublimadora



de titânio. Todo esse aparato é responsável por manter uma pressão de base da ordem de  $10^{-10}$  mbar no interior da câmara de análise. Uma pressão tão baixa é necessária por três motivos. Primeiro, os fotoelétrons emitidos no experimento devem deixar a superfície da amostra e chegar ao detector sem colidirem com moléculas do gás presentes no interior da câmara de análise para formarem o fotopico. Segundo, alguns componentes do equipamento, como a fonte de raios-X, requerem condições de baixa pressão para permanecerem em bom funcionamento. Finalmente, a composição da superfície da amostra não deve ser alterada durante o experimento e a deposição de contaminantes também deve ser evitada. Conectado a câmara de análise, há um espectrômetro de massas para o monitoramento da composição do gás residual.

A fonte de raios-X utilizada possui dois diferentes ânodos: um de Mg e outro de Al. O ânodo com o metal escolhido é irradiado com elétrons de alta energia (15 keV). Lacunas são criadas nos níveis internos dos átomos do alvo. No processo de relaxação do sistema eletrônico desses átomos, acontece o processo de fluorescência. Assim, elétrons e raios-X são emitidos do ânodo. A linha de emissão mais intensa no caso do Mg e Al é a  $K\alpha$ , que possui as seguintes características: no caso do Mg, a energia dos fótons é de 1253,6 eV e a largura de linha é de 0,7 eV, enquanto que para o Al esses valores são de 1486,6 eV e 0,85 eV. Como há a produção de elétrons de alta energia na irradiação do ânodo, que poderiam atingir a amostra e danificá-la, coloca-se uma fina janela de Al em frente ao ânodo para frear esses elétrons.

Outra importante parte do equipamento é o porta-amostras, o qual é montado sobre um manipulador. Esse manipulador permite o posicionamento da amostra pela movimentação da mesma nas três direções. Além disso, também é possível girar a amostra (como indicado na Figura 3.7) em torno de um eixo perpendicular ao plano formado pelos eixos do analisador de energia e da fonte de raios-X. O giro da amostra permite, além do posicionamento da amostra para análises de espalhamento de íons, a modificação do ângulo formado pela normal à superfície da amostra e o eixo de detecção. Esse procedimento é a base dos experimentos de ARXPS. Outro recurso presente no porta

amostra é o aquecimento, realizado pela passagem de corrente diretamente pela amostra ou através de elementos aquecedores localizados abaixo da mesma.

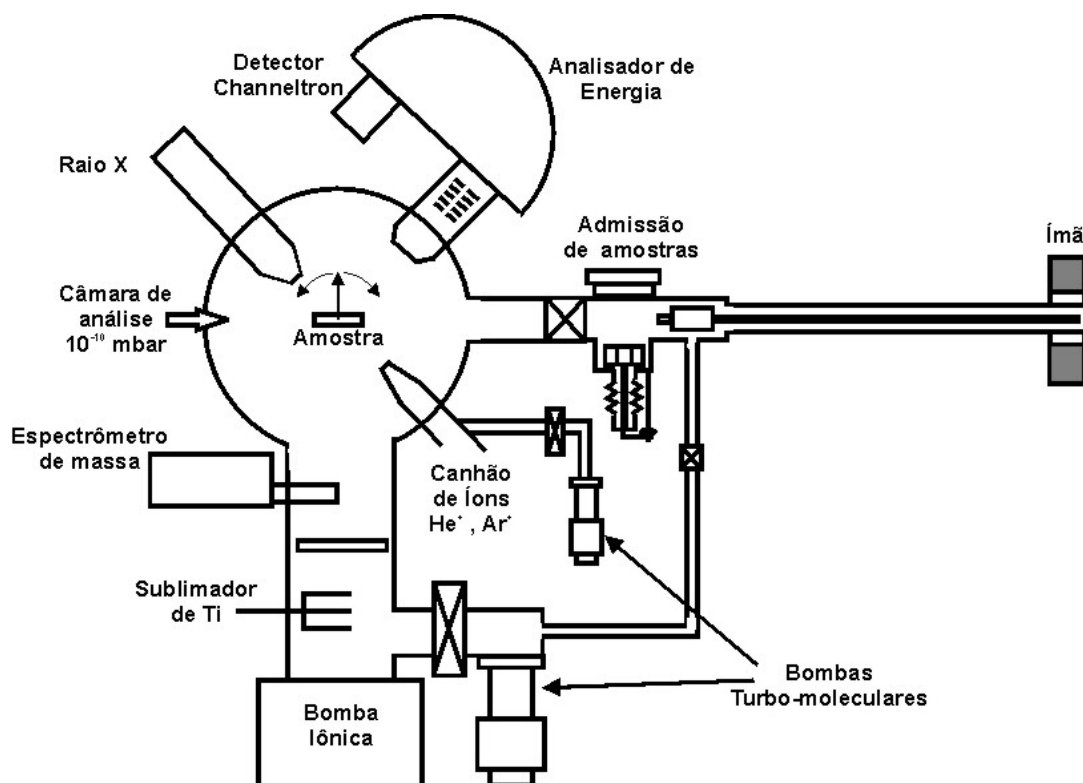


Figura 3.7 – Diagrama do equipamento de análise de superfícies do laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS.

Uma das partes principais do equipamento de análise de superfícies é o sistema de detecção e análise de energia dos elétrons. O equipamento representado na Figura 3.7 possui um analisador de energia do tipo hemisférico (CHA – Concentric Hemispherical Analyser) da empresa alemã Omicron modelo EA 125. Os analisadores do tipo CHA consistem em duas calotas hemisféricas concêntricas de raios diferentes,  $R_1$  e  $R_2$  (Figura 3.8). Em condições de operação, a calota interna é mantida em um potencial positivo e a calota externa em potencial negativo. O princípio de funcionamento do analisador consiste em permitir a passagem de elétrons com energias específicas através

da seleção do potencial elétrico de dispersão entre as calotas. A resolução em energia do analisador é dada pela seguinte equação [4]:

$$\Delta E = E \left( \frac{w}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right) \quad (5)$$

onde  $E$  é a energia de passagem,  $w$  é o tamanho da abertura da fenda de entrada,  $R_0$  é o raio médio entre as calotas e  $\alpha$  é o ângulo de aceitação para a entrada dos elétrons no analisador. Antes da fenda de entrada do analisador existe um conjunto de lentes eletrostáticas, omitidas no diagrama da Figura 3.8, que têm a função de focar e retardar a velocidade dos elétrons antes deles entrarem no analisador.

Existem dois modos de operação do sistema de análise de energia: o de taxa de retardo fixa (FRR – Fixed Retarding Ratio) e o de transmissão fixa (FAT – Fixed Analyser Transmission). No modo FRR, as lentes são ajustadas para manter um fator constante de desaceleração dos elétrons. No modo FAT, as lentes possuem um potencial variável de acordo com a energia do elétron, mantendo-se, assim, a energia de passagem nas calotas hemisféricas constante. Esse último modo de operação proporciona uma resolução fixa durante o experimento, de acordo com a equação 5. Nos experimentos realizados na presente tese, utilizou-se o modo FAT com uma energia de passagem de 10 eV. A fenda de entrada era um orifício circular de 2 mm de diâmetro e o ângulo de aceitação era de  $4^\circ$ . O raio médio do analisador mede 125 mm.

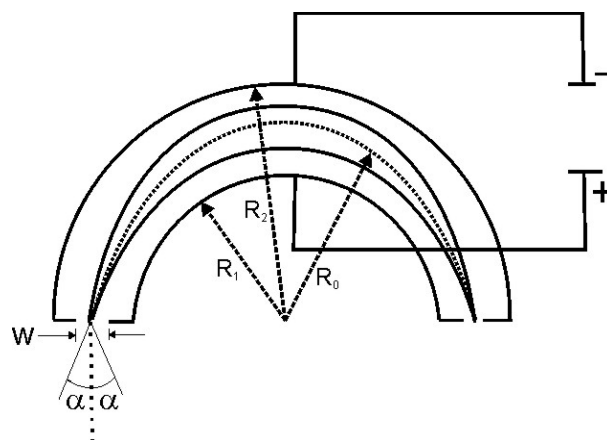


Figura 3.8 – Esquema do analisador eletrostático de energia dos elétrons do tipo CHA.

Após passarem pelo analisador de energia, os elétrons chegam a um detector do tipo *channeltron*. Nesse detector, os elétrons primários geram elétrons secundários que são acelerados como mostrado na Figura 3.9 por um potencial positivo em torno de 2 kV. Esses elétrons colidem nas paredes do detector produzindo elétrons adicionais progressivamente ao longo do detector. Na seção final do detector chegam cerca de  $10^7$  a  $10^8$  elétrons. O sinal gerado é então processado e registrado. O processo de aquisição de um espectro XPS consiste em modificar passo a passo a polarização de lentes eletrostáticas localizadas na entrada das calotas hemisféricas (não representadas na Figura 3.8). Assim, para cada etapa, correspondente a um valor de energia, determina-se o número de fotoelétrons gerados construindo-se o espectro.

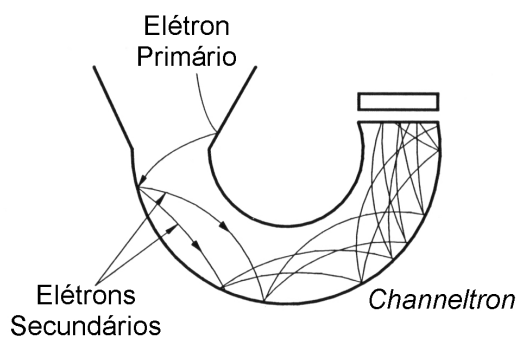


Figura 3.9 – Esquema do detector de elétrons do tipo *channeltron*.

### 3.2 Espalhamento de Íons

Um experimento típico de espalhamento de íons está esquematizado na Figura 3.10. A amostra em questão é irradiada com íons monoenergéticos de massa conhecida que incidem sobre a superfície da mesma em uma determinada geometria, caracterizada pelo ângulo entre a superfície da amostra e o eixo de incidência do feixe. Após serem espalhados, uma pequena fração dos átomos incidentes é coletada em um detector que, além de registrar o evento de espalhamento, registra qual a energia do íon detectado. Assim é possível construir um espectro de número de íons em função da energia dos mesmos. O detector também se encontra em uma determinada geometria caracterizada pelo ângulo  $\theta$ .

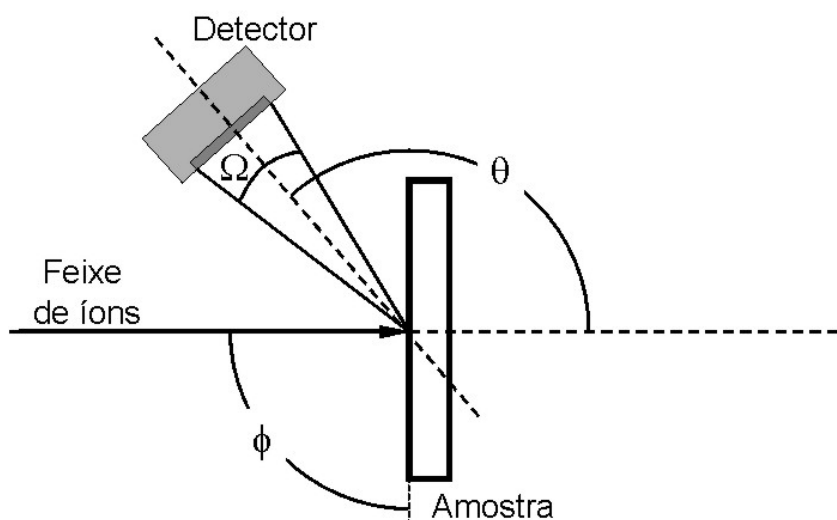


Figura 3.10 - Esquema simplificado de um experimento de espalhamento de íons. Nele, estão representados o feixe de íons incidentes, a amostra e o detector de partículas (caracterizado por um ângulo sólido de detecção  $\Omega$ ). A geometria do espalhamento é dada pelos ângulos  $\Phi$  e  $\theta$ .

Para a interpretação dos espectros resultantes e obtenção de informações sobre o material analisado, é necessário o conhecimento dos princípios físicos básicos do

processo de espalhamento, além de alguns fenômenos oriundos da interação de íons com a matéria. Alguns desses conceitos básicos serão abordados a seguir.

### 3.2.1 Fator Cinemático

No processo de espalhamento, considera-se que a colisão segue um modelo de espalhamento elástico de dois corpos. Essa suposição é válida quando a energia dos íons incidentes for muito maior que a energia de ligação dos átomos no alvo e não for suficiente para originar processos nucleares. Nessa abordagem, através das leis de conservação de energia e momentum, obtém-se a seguinte expressão [13]:

$$K = \frac{E_f}{E_o} = \left( \frac{\sqrt{m_2^2 - m_1^2 \cdot \text{sen}^2(\theta)} + m_1 \cdot \text{cos}(\theta)}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad (1)$$

essa razão é conhecida como fator cinemático (K). O cálculo desse fator está relacionado com as massas do íon incidente ( $m_1$ ) e do elemento alvo ( $m_2$ ) e com o ângulo de espalhamento ( $\theta$ ). Assim, como conhecemos o ângulo de espalhamento e a massa dos íons incidentes, podemos determinar quais elementos estão presentes em nossa amostra pela energia dos íons espalhados. Essa expressão para o fator cinemático relaciona a energia dos íons espalhados ( $E_f$ ) com a dos incidentes ( $E_o$ ) nos casos em que  $m_2 \geq m_1$ .

### 3.2.2 Seção de Choque de Espalhamento

Além da análise qualitativa, também podemos determinar a quantidade do elemento presente na amostra. Para tanto, é necessário relacionarmos essa quantidade com o número de íons espalhados. Essa relação é dada pela seguinte equação

$$A = \Omega \rho_i \Delta x \xi N \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2)$$

onde  $A$  é o número de íons detectados,  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector,  $\rho_i$  é a concentração do elemento  $i$  na amostra (átomos/cm<sup>3</sup>),  $\Delta x$  é a espessura da amostra,  $\xi$  é a eficiência de detecção,  $N$  é o número de íons incidentes e  $d\sigma/d\Omega$  é a seção de choque diferencial de espalhamento. Uma representação geométrica da seção de choque é mostrada na Figura 3.11. A seção de choque de espalhamento corresponde à área efetiva que cada átomo representa para o processo de colisão. O seu cálculo depende do potencial utilizado para descrever a interação entre o íon e o elemento alvo.

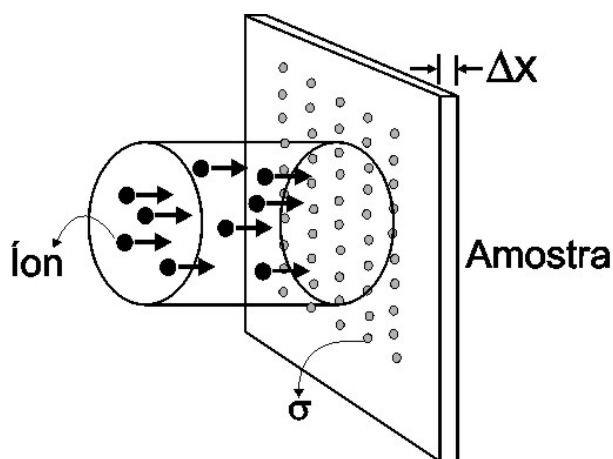


Figura 3.11 – Representação geométrica da seção de choque de espalhamento.

A escolha do potencial de interação apropriado depende da energia do íon incidente e do sistema íon-alvo estudado. Para um sistema específico, a colisão entre o íon e o átomo alvo poder ser classificada em quatro diferentes categorias dependendo da energia de incidência do íon [14], como mostrado na Figura 3.12. A primeira delas ocorre com íons de energias muito baixas, denominada de colisões atômicas elásticas, na qual há pouca ou nenhuma superposição das nuvens eletrônicas dos átomos em questão. A segunda categoria é composta de colisões atômicas inelásticas, na qual são emitidos elétrons e/ou fótons do processo de colisão. Um dos resultados desse tipo de interação é a perda de parte da energia cinética do íon. Nesses dois primeiros casos, o potencial de interação entre os núcleos não é meramente coulombiano, uma vez que os núcleos

positivos são blindados pelas nuvens eletrônicas dos átomos. Assim, potenciais coulombianos modificados devem ser utilizados. No caso de energias mais altas ocorrem as colisões nucleares elásticas. Nessa faixa de energia, a interação entre o íon e o elemento alvo é coulombiana, sendo desprezível a blindagem devido aos elétrons. Aumentando-se ainda mais a energia dos íons incidentes, começam a ocorrer as chamadas colisões nucleares inelásticas. Nessa faixa de energia é que ocorrem as reações nucleares com emissão de partículas ou outros tipos de radiação, que geralmente resultam na formação de novos isótopos.

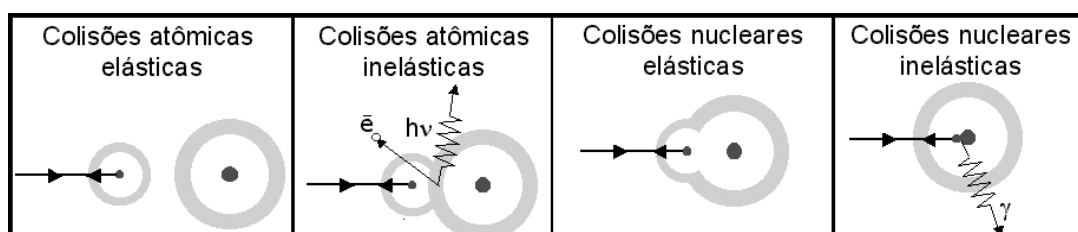


Figura 3.12 – Classificação das colisões em função da energia dos íons incidentes para um sistema íon-alvo específico. A energia do íon incidente correspondente a cada classe aumenta da esquerda para a direita.

A partir dessa descrição dos tipos de interação entre o íon e o elemento alvo em função da energia de incidência, observa-se que, para cada faixa de energia, diferentes tipos de potenciais devem ser utilizados no cálculo da seção de choque. No caso de colisões nucleares elásticas, a interação entre o íon e o alvo é bem descrita pelo potencial coulombiano, dado por

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (3)$$

onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números atômicos do íon e do alvo, respectivamente,  $e$  é a carga elementar,  $r$  é a distância entre o íon e o alvo e  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo. A partir desse potencial, obtém-se a seção de choque de espalhamento de Rutherford



$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left( \sqrt{1 - ((M_1/M_2)\sin\theta)^2} + \cos\theta \right)^2}{\sqrt{1 - ((M_1/M_2)\sin\theta)^2}} \quad (4)$$

Essa fórmula é válida para experimentos realizados com partículas incidentes de altas energias (alguns MeV). Já em experimentos de energias mais baixas, onde a blindagem dos núcleos atômicos torna-se relevante, é necessária a utilização de potenciais blindados. Os potenciais blindados mais utilizados correspondem a um potencial coulombiano multiplicado por uma função de blindagem. O termo coulombiano é originado da interação repulsiva entre duas cargas positivas (os núcleos) enquanto que a função de blindagem modela a influência das nuvens eletrônicas [15]. Esse tipo de potencial é utilizado no cálculo das seções de choque de espalhamento de íons de baixas energias que é o caso das colisões atômicas elásticas.

### 3.2.3 Perda de Energia dos Íons

Um importante fenômeno que deve ser levado em conta em espectros de espalhamento de íons é a perda de energia desses íons ao atravessarem matéria sólida. A variação  $\Delta E$  de energia que íons sofrem ao atravessar um comprimento  $\Delta x$  em um material depende de quais são os elementos constituintes do material, de qual é o íon utilizado e da energia desse íon. Tomando-se o limite  $\Delta x$  tendendo a 0 do seguinte quociente

$$\lim_{\Delta X \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta X} = \frac{dE}{dX}(E) \quad (5)$$

obtemos uma quantidade conhecida por poder de freamento,  $dE/dx$  que é característica de cada sistema íon alvo estudado e que depende da energia de incidência dos íons. Os processos de perda de energia dos íons podem ser divididos em duas classes: o freamento eletrônico, que é resultado de interações inelásticas entre o íon e o alvo e o freamento nuclear, resultante de colisões elásticas entre o íon e o alvo. Cada um desses processos é dominante em uma determinada faixa de energia para cada combinação íon-alvo. No gráfico da Figura 3.13, é mostrado o poder de freamento em função da energia. Como

podemos observar, a maior parte da curva é dominada pelo freamento eletrônico. O freamento nuclear só é relevante na faixa de baixas energias.

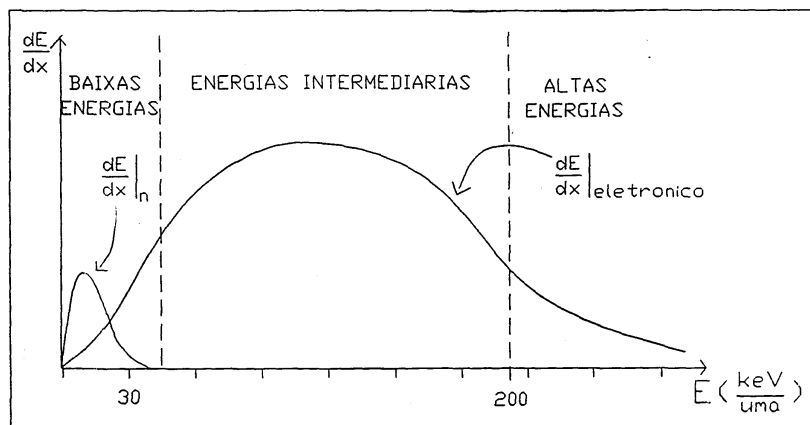


Figura 3.13 – Representação dos poderes de freamento nuclear e eletrônico.

### 3.2.4 Neutralização de Íons

Outro importante processo, o qual torna-se especialmente relevante no espalhamento de íons de baixas energias é a neutralização de íons. Quando íons incidem sobre a superfície de um material, eles causam uma mudança na configuração eletrônica de sua superfície. As duas principais conseqüências dessa mudança são a perda de energia desse íon e a sua neutralização. Vários processos podem causar essa neutralização. Hagstrum [16], que foi um pesquisador pioneiro nessa área, propôs alguns processos pelos quais o íon incidente pode ser neutralizado e até mesmo ser novamente ionizado. Esses processos estão reunidos na Figura 3.14, que mostra um diagrama de energia da superfície do sólido e do íon incidente. Os processos de neutralização e ionização ressonantes ocorrem quando há níveis de energia de mesmo valor na superfície do sólido e no íon incidente. Há também os processos quase ressonantes que ocorrem quando os níveis de energia envolvidos no processo de transição possuem energias similares, e a neutralização Auger, que envolve a emissão de elétrons da superfície do sólido. Todos esses processos tornam-se menos ou mais relevantes dependendo do sistema íon-alvo utilizado e da energia de incidência. Apesar dos vários estudos teóricos realizados, uma expressão que descreva

fielmente a probabilidade de neutralização de íons incidentes em uma superfície sólida ainda não foi obtida, o que dificulta muito a análise quantitativa utilizando feixes de íons, especialmente na faixa de energia onde o processo de neutralização torna-se relevante, isto é, a baixas energias.

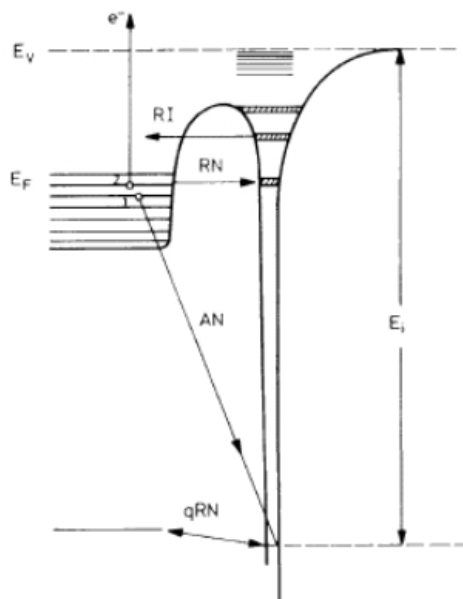


Figura 3.14 – Diagrama de energia de um íon (lado direito) próximo à superfície de um sólido (lado esquerdo).  $E_V$  é o nível de vácuo,  $E_F$  é o nível de Fermi, RI e RN são os processos de ionização e neutralização ressonante, respectivamente, AN é o processo de neutralização Auger, qRN é o processo de neutralização quase ressonante e  $E_i$  é a energia de ionização do átomo.

### 3.2.5 Canalização

O alinhamento da direção de incidência do feixe de íons com uma direção cristalina da amostra dá origem a um fenômeno conhecido como canalização, que consiste em uma sensível diminuição do número de contagens no espectro de partículas espalhadas como mostrado na Figura 3.15. A maior parte dos íons incidentes em um sólido cristalino sofre apenas pequenas deflexões em suas trajetórias devido a interações com os átomos da

amostra. Assim, se esses íons incidirem em uma determinada direção de um sólido cristalino eles sofrerão uma sequência de deflexões causada por linhas ou planos de átomos do cristal, que guiarão esses íons em uma trajetória oscilatória, como representado na Figura 3.15. Esse efeito previne a ocorrência de interações de pequeno parâmetro de impacto. O resultado desse processo, conhecido por canalização ou *channeling*, é uma grande diminuição na quantidade de íons espalhados a grandes ângulos. Na Figura 3.15, são mostrados dois espectros: um obtido em uma direção cristalina de uma amostra de W e um outro em uma direção não canalizada. A diferença no número de partículas espalhadas entre os dois espectros é de duas ordens de grandeza, evidenciando o processo de canalização dos íons. Na região de altas energias do espectro canalizado existe uma região com um alto número de contagens, conhecida por pico de superfície, que é resultado do espalhamento nas primeiras camadas atômicas da amostra.

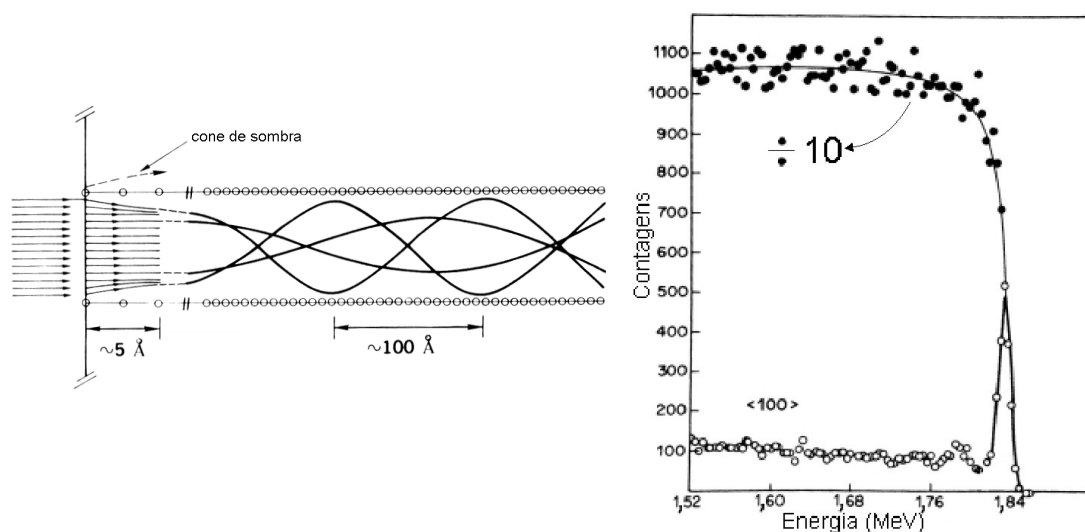


Figura 3.15 – Esquema da trajetória das partículas incidentes no sólido e canalizadas ao longo do cristal. No lado direito da figura são mostrados dois espectros do espalhamento de íons de  $\text{He}^+$  de 2 MeV incidentes sobre a superfície de um monocristal de W alinhado na direção (100) (O) e em uma geometria não canalizada (●). O espectro de pontos sólidos teve suas contagens divididas por um fator 10. Adaptada de [17].

O processo de canalização é muito utilizado como ferramenta analítica na determinação da estrutura cristalina da amostra. O princípio básico desse tipo de investigação consiste em observar os desvios em relação a um espectro de um cristal ideal como mostrado na Figura 3.16. Nesse exemplo, é mostrada a mudança no espectro de espalhamento originada pela presença de uma camada amorfa na superfície do cristal.

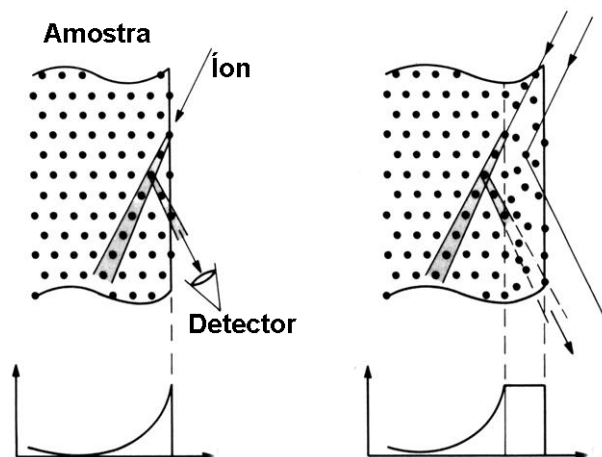


Figura 3.16 – Esquema do processo de espalhamento em geometria de canalização de uma amostra com uma estrutura perfeitamente cristalina (lado esquerdo) e da mesma amostra em cuja superfície há uma camada amorfa (lado direito). Os espectros resultantes de cada experimento são mostrados abaixo do respectivo esquema.

### 3.2.6 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Na técnica de espectrometria de retroespalhamento Rutherford utiliza-se um feixe de íons incidentes na faixa de centenas de keV (para íons de  $H^+$ ) até alguns MeV (para íons de  $He^+$  ou mais pesados). A interação entre o íon e o alvo pode ser descrita utilizando-se o potencial de Coulomb (eq. (3)) do qual se calcula a seção de choque de espalhamento Rutherford (eq. (4)).

Na Figura 3.17, é mostrado um esquema de um espectro obtido de um filme sólido composto por elementos A e B. Uma pequena fração do feixe será espalhada pelos átomos da superfície. Outra fração será espalhada por átomos localizados no volume da amostra. Em cada caso, a colisão pode ser analisada como na seção 3.2.1: a energia do íon imediatamente após a colisão pode ser relacionada com a energia do íon imediatamente

antes da colisão através do fator cinemático  $K$ . Assim, pode-se converter a escala em energia do espectro de íons espalhados em uma escala de massas dos elementos presentes na amostra. Ao atravessar a amostra, antes da colisão, o íon perde parte de sua energia cinética. O mesmo ocorre após a colisão, enquanto o íon ainda encontra-se dentro da amostra. A taxa de perda de energia é conhecida para muitas combinações íon-alvo. Como mostrado na Figura 3.17, os íons espalhados pelos átomos A abaixo da superfície originarão sinais em energias menores do que  $K_A E_0$ , de tal forma que quanto mais profundo estiver o elemento, menor será a energia do sinal correspondente. A escala em energia da Figura 3.17 pode ser então convertida em escalas de profundidade para cada elemento.

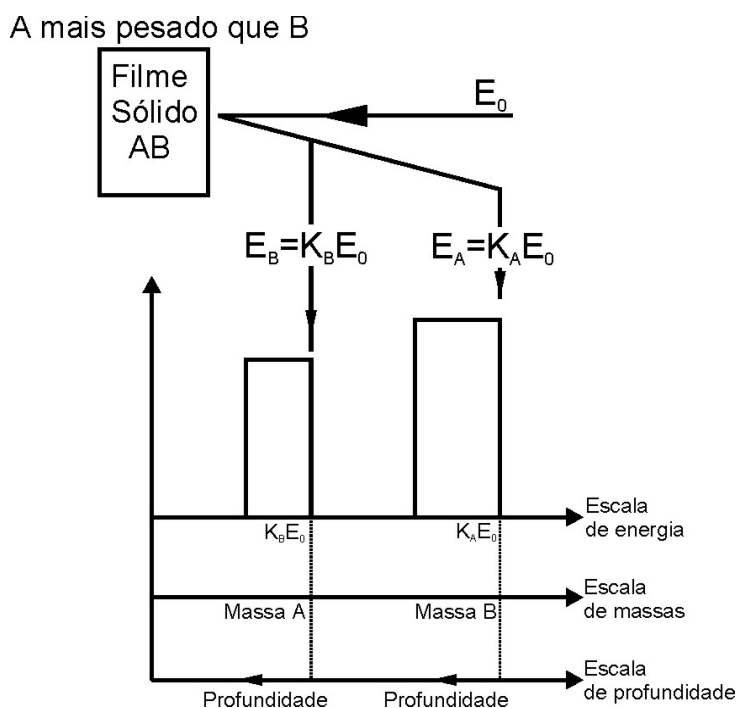


Figura 3.17 – Análise de RBS de um filme sólido contendo os elementos A e B.

Na presente tese, a técnica de RBS em geometria de canalização foi utilizada na determinação da espessura de filmes de  $\text{SiO}_2$  (Capítulos 6 e 7). Nessa geometria, diminui-se consideravelmente o número de íons retroespalhados pelos átomos do substrato de SiC. Assim, a técnica fica mais sensível aos elementos presentes no filme amorfo de  $\text{SiO}_2$  (ver Seção 3.2.5). Foram utilizados feixes de íons de  $\text{He}^+$  com uma energia de 2 MeV

cuja corrente média era de aproximadamente  $10 \text{ nA/cm}^2$ . O ângulo de detecção era de  $170^\circ$ . As análises foram realizadas no acelerador de íons HV Tandetron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. As quantidades de oxigênio presentes em cada amostra foram determinadas a partir da área do sinal correspondente a esse elemento nos espectros de espalhamento. Esses valores foram comparados com o obtido de um padrão de  $\text{SiO}_2$  cuja quantidade de O era conhecida ( $5,7 \times 10^{17} \text{ át.cm}^{-2}$ ). Assim, determinadas as quantidades de oxigênio e utilizando-se a relação  $10^{15} \text{ O.cm}^{-2} \leftrightarrow 0,226 \text{ nm de SiO}_2$  (obtida a partir da densidade do  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente sobre Si –  $2,21 \text{ g.cm}^{-3}$  [18]), obtiveram-se as espessuras dos filmes de  $\text{SiO}_2$ . Cabe ressaltar que, como o óxido crescido termicamente sobre SiC é muito semelhante ao crescido sobre Si [7,19], é possível supor a mesma densidade para ambos sem incorrer em grandes erros. A incerteza experimental desse tipo de medida é de  $\pm 5 \%$ . Realizando-se a técnica de RBS em uma geometria de canalização, pode-se ainda obter informações sobre a estrutura cristalina da superfície da amostra como descrito na seção 3.2.5. Essas informações foram úteis na análise dos filmes do Capítulo 6.

### 3.2.7 Espalhamento de íons de baixas energias (ISS)

Uma característica fundamental do espalhamento de íons de baixas energias (ISS), que o distingue do RBS, é mostrada na Figura 3.18. Enquanto que nos espectros de RBS são observados degraus seguidos de patamares até as energias mais baixas, os espectros de ISS apresentam picos para cada elemento na superfície da amostra. Isso é resultado do processo de neutralização (ver Seção 3.2.4) que ocorre com os íons de baixa energia utilizados no ISS: somente os íons que são espalhados na primeira camada atômica da amostra é que têm uma probabilidade razoável de não serem neutralizados. Como são utilizados analisadores eletrostáticos de energia na aquisição de espectros de ISS, somente as partículas carregadas é que serão detectadas. Assim, obtém-se uma seletividade muito grande à superfície da amostra.

Em experimentos de ISS onde se deseja uma grande seletividade à primeira camada atômica do material, utilizam-se íons de gases nobres ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ) em uma faixa de energia de 100 eV a 10 keV. Nessa faixa de energia, esses íons apresentam uma alta probabilidade de neutralização: cerca de 5 % dos íons espalhados na superfície da amostra não são neutralizados. Assim, a quantidade de íons espalhados não é mais determinada exclusivamente pela seção de choque de espalhamento, mas também pelo fenômeno de neutralização, o que torna as análises quantitativas por ISS extremamente complicadas. Esse tipo de técnica foi utilizado nas análises do Capítulo 4.

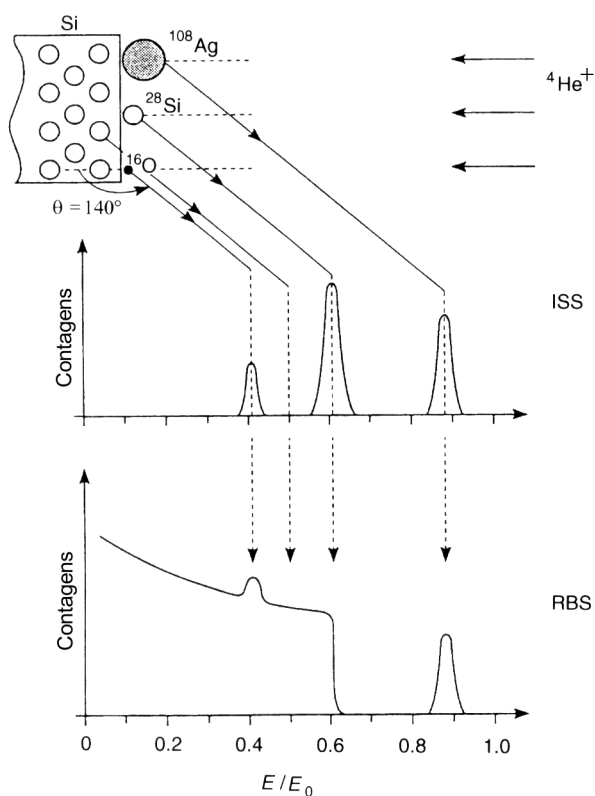


Figura 3.18 – Representação dos espectros de espalhamento de íons de  $\text{He}^+$  obtidos com um ângulo de detecção  $\theta=140^\circ$  de uma amostra de Si em cuja superfície há átomos de Ag, Si e O. O espectro superior corresponde à análise por ISS ( $E_0=1$  keV) e o inferior, à análise por RBS ( $E_0=1$  MeV). Adaptada de [20].



### 3.3 Análise por Reações Nucleares

A análise por reações nucleares consiste em irradiar um alvo com partículas carregadas, que possuam energia suficiente alta para penetrar a barreira coulombiana do núcleo atômico, produzindo assim uma reação nuclear. A escolha do feixe de íons incidente é feita de forma a induzir uma reação no núcleo de interesse. A quantificação desse núcleo é realizada pela detecção de um determinado produto da reação. Na maioria das reações nucleares, os núcleos formados são diferentes do íon incidente e do elemento alvo. Os produtos podem incluir íons, nêutrons e/ou raios-gama [21].

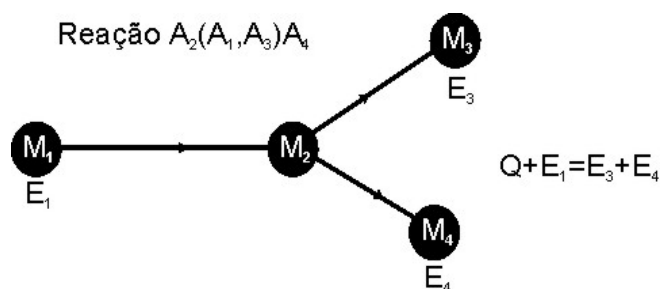


Figura 3.19 – Esquema de uma reação nuclear entre o projétil  $A_1$ , com massa de repouso  $M_1$  e energia cinética  $E_1$ , e o alvo  $A_2$ , com massa  $M_2$ , resultando nos produtos  $A_3$  e  $A_4$  com massa e energias cinéticas  $M_3, M_4, E_3$  e  $E_4$ , respectivamente. “ $Q$ ” é a energia da reação.

A energia da reação ( $Q$ ) é uma grandeza fundamental relativa às reações nucleares. Essa grandeza faz um balanço entre as energias cinéticas dos reagentes e produtos como é mostrado no diagrama da Figura 3.19. Se energia for liberada quando ocorrer a reação (processo exoenergético)  $Q$  será positivo. Se for necessária uma quantidade adicional de energia para que se dê a transformação dos reagentes nos produtos, então  $Q$  será negativo. Para que haja conservação de energia, a soma das energias cinéticas dos produtos deve ser igual à soma da energia cinética da partícula incidente com o  $Q$  da reação. Se  $Q$  for positivo, existirá um rendimento finito mesmo a energias de bombardeamento muito baixas, embora o rendimento possa ser fortemente inibido pela repulsão coulombiana. Vê-se também que, no caso das reações

exoenergéticas, a energia cinética dos produtos será maior que a do projétil. Vale notar que a energia cinética das partículas emitidas também pode depender do ângulo de espalhamento.

Para cada conjunto íon-alvo- produtos, o Q da reação é diferente. Assim, normalmente, é possível determinar a quantidade de um determinado elemento no material, sem que a presença de outros núcleos (e mesmo os seus próprios isótopos) interfira na análise.

Na Figura 3.20, é mostrada a curva de seção de choque da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , i.e., reação entre os prótons incidentes e os núcleos de  $^{18}\text{O}$  da amostra, resultando na formação de um núcleo de  $^{15}\text{N}$  e emissão de partículas  $\alpha$  que são detectadas a  $90^\circ$  e  $135^\circ$ .

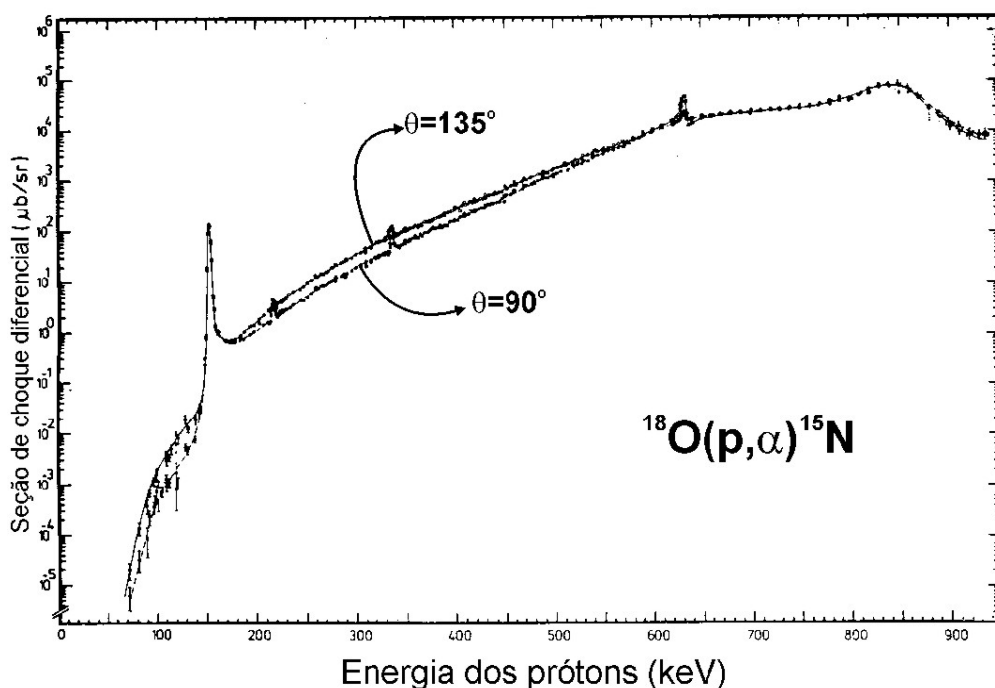


Figura 3.20 – Curvas da seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . Cada curva corresponde aos dados coletados em um dos diferentes ângulos de detecção:  $90^\circ$  ou  $135^\circ$ . O ângulo de detecção é definido entre a direção de incidência do feixe e o eixo de detecção. As curvas são praticamente sobreponíveis em vários intervalos de energia, evidenciando a distribuição angular isotrópica da reação para grande parte das energias, incluindo as de interesse do presente estudo. Adaptada de [22].

As análises da presente tese foram realizadas em duas regiões de interesse das curvas de seção de choque de cada reação nuclear utilizada: platôs e ressonâncias estreitas. Na região de platôs, é feita a determinação da quantidade total de um elemento presente no filme fino analisado, uma vez que a seção de choque diferencial é praticamente constante ao longo de todo o filme. No caso das ressonâncias estreitas, analisa-se uma pequena fatia da amostra, pois a energias um pouco maiores ou menores que a energia da ressonância ( $E_R$ ), a seção de choque decresce muito rapidamente. Assim, ao incidir-se um feixe de íons com uma energia correspondente a  $E_R$ , determina-se a quantidade do núcleo na camada mais externa da amostra (a espessura da camada analisada depende, entre outros fatores, da largura da ressonância). Ao aumentar-se a energia do feixe, a região analisada passa a ser mais profunda. Dessa forma, aumentando-se passo a passo a energia do feixe, pode-se determinar o perfil de concentração do núcleo versus profundidade na amostra (ver Figura 3.21). A seguir será abordado mais detalhadamente cada tipo de análise.

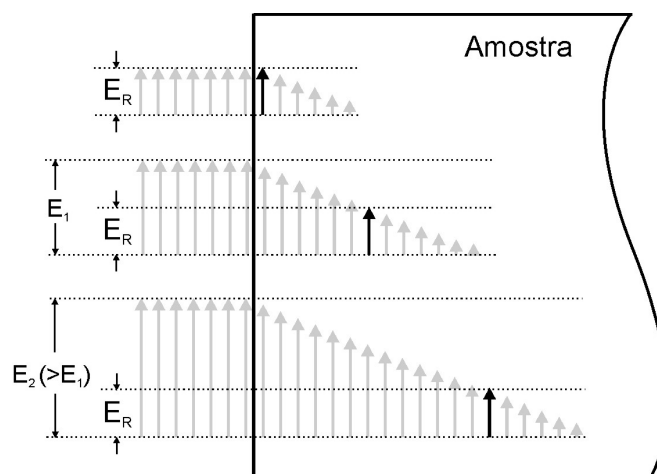


Figura 3.21 – Princípio da técnica de análise por reações nucleares com ressonância estreita na respectiva curva de seção de choque. A altura das setas indica a energia do feixe de íons. São representados feixes de íons com três diferentes energias:  $E_R$  (energia da ressonância),  $E_1$  ( $>E_R$ ) e  $E_2$  ( $>E_1$ ). Ao penetrar na amostra e perder energia, os íons atingem a energia da ressonância em uma determinada profundidade, onde a reação nuclear possui uma alta seção de choque (seta em negrito). Aumentando-se a energia do feixe, uma “fatia” mais profunda da amostra é analisada.

### 3.3.1 Dosagem de $^{18}\text{O}$

Na determinação da quantidade total de  $^{18}\text{O}$  dos filmes dielétricos estudados no Capítulo 7, foi utilizado um feixe de prótons de 730 keV induzindo a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ . Em uma faixa de energia próxima a esse valor, a curva de seção de choque diferencial em função da energia dos prótons incidentes apresenta um platô (ver Figura 3.20), possibilitando a determinação da quantidade total de  $^{18}\text{O}$  nos filmes. Na literatura, essa técnica é conhecida por NRA (Nuclear Reaction Analysis). O esquema experimental utilizado em tal análise é mostrado na Figura 3.22. O ângulo entre a normal à superfície da amostra e o eixo de incidência do feixe foi fixo em  $30^\circ$ , com o intuito de se aumentar a espessura aparente dos filmes. Assim, um ponto na profundidade  $x$  com relação à superfície será alcançado somente depois de um íon percorrer a distância  $y = x / \cos 30^\circ$ , melhorando a sensibilidade da técnica. Em frente ao detector foi colocado um absorvedor de Mylar aluminizado de  $13\ \mu\text{m}$  que impede a detecção de prótons retroespalhados com energias menores que 638 keV (energia correspondente ao espalhamento elástico com átomos de Si na superfície da amostra). Mesmo assim, as partículas  $\alpha$  de 3,4 MeV ainda conseguem chegar ao detector já que o seu alcance é maior que a espessura do filme de Mylar (ver Figura 3.23). Assim, diminuem-se sensivelmente as contagens de fundo do espectro de interesse. Nessas condições experimentais, obtém-se uma alta sensibilidade: cerca de  $10^{12}$  átomos/cm<sup>2</sup>, o que corresponde a um milésimo de monocamada [23,24].

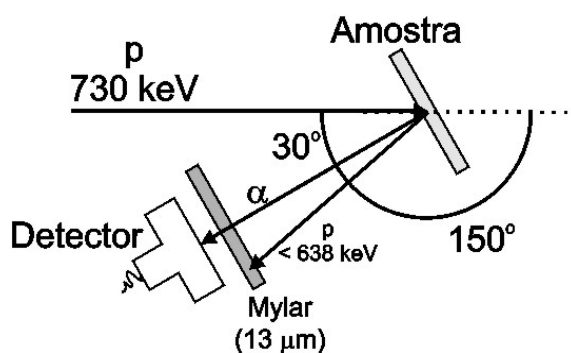


Figura 3.22 – Esquema experimental utilizado na dosagem da quantidade total de  $^{18}\text{O}$ .

Integrando a curva do pico de partículas  $\alpha$  detectadas em cada amostra para um determinado número de partículas incidentes e comparando o resultado com a área do pico de um filme padrão ( $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  termicamente crescido sobre Si com  $3,85 \times 10^{16}$  átomos de  $^{18}\text{O}/\text{cm}^2$ ) obtemos a densidade superficial de átomos de  $^{18}\text{O}$  em cada filme.

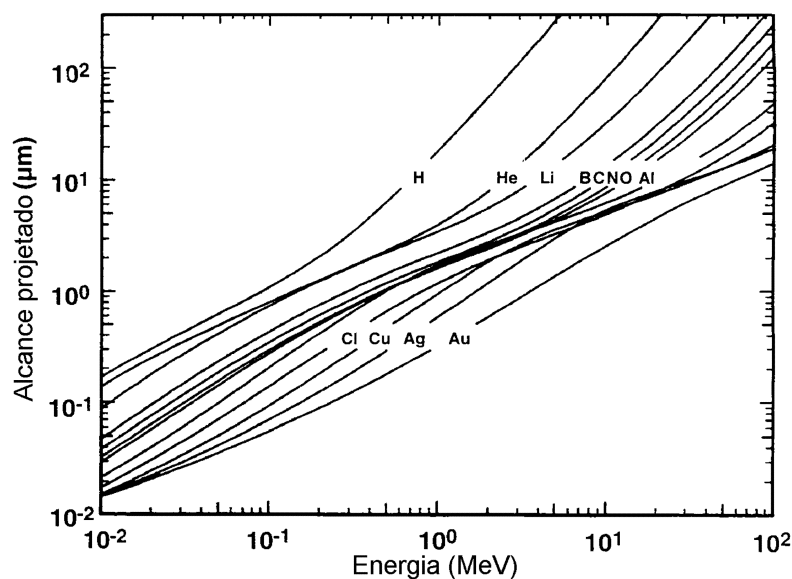


Figura 3.23 – Alcance de partículas na folha de Mylar em função de sua energia de incidência (adaptada de [25]).

### 3.3.2 Dosagem de $^{15}\text{N}$

A determinação da quantidade total de  $^{15}\text{N}$  dos filmes dielétricos estudados no Capítulo 7 foi realizada induzindo-se a reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$  com prótons de 1 MeV. Em uma faixa de energia próxima a esse valor, a curva de seção de choque diferencial em função da energia dos prótons incidentes apresenta um pequeno platô (ver Figura 3.24) com cerca de 30 keV de largura. Como todos os filmes estudados no Capítulo 7 têm uma espessura menor que 35 nm e o poder de freamento dos prótons nessas condições é de aproximadamente 50 eV/nm [26], assegura-se que a seção de choque tem um valor constante nas medidas realizadas.

O esquema experimental utilizado em tal análise é mostrado na Figura 3.25. O ângulo entre a normal à superfície da amostra e o eixo de incidência do feixe foi fixo em  $30^\circ$ . Em frente ao detector foi colocado um absorvedor de Mylar aluminizado de  $13\ \mu\text{m}$  que impede a detecção de prótons retroespalhados com energias menores que  $874\ \text{keV}$  (energia correspondente ao espalhamento elástico com átomos de Si na superfície da amostra) e ainda assim possibilita a passagem das partículas  $\alpha$  de  $3,98\ \text{MeV}$  (ver Figura 3.25). Nessas condições experimentais, obtém-se uma alta sensibilidade: cerca de  $10^{12}$  átomos/ $\text{cm}^2$ .

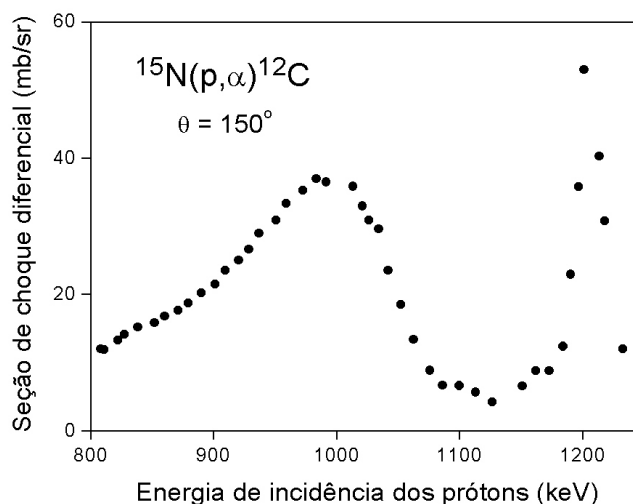


Figura 3.24 – Seção de choque diferencial da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ , obtida experimentalmente com um ângulo de detecção de  $150^\circ$  (Adaptada de [27]).

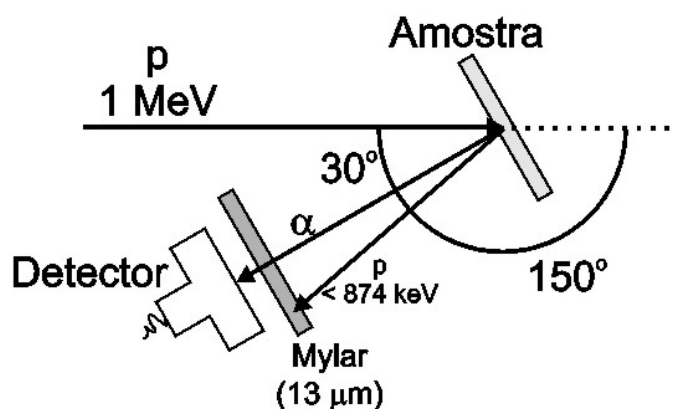


Figura 3.25 - Esquema experimental utilizado na dosagem da quantidade total de  $^{15}\text{N}$ .

Integrando a curva do pico de partículas  $\alpha$  detectadas em cada amostra para um determinado número de partículas incidentes e comparando o resultado com a área do pico de um filme padrão ( $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$  depositado sobre Si com  $2,64 \times 10^{16}$  átomos de  $^{15}\text{N}/\text{cm}^2$ ) obtemos a densidade superficial de átomos de  $^{15}\text{N}$  em cada filme.

### 3.3.3 Perfil de concentração de $^{18}\text{O}$

No caso da determinação do perfil de concentração de  $^{18}\text{O}$ , foi utilizada a ressonância a 151 keV da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  (ver Figura 3.20). Na literatura, essa técnica é conhecida por NRP (Nuclear Reaction Profiling). Apesar de existir ressonâncias nessa reação com seção de choque mais elevada, seu emprego é muito vantajoso, pois é a ressonância de mais baixa energia, estando praticamente livre de contagens de fundo. Além disso, está isolada, permitindo análises em profundidades de até 600 nm de  $\text{SiO}_2$ , por exemplo. Análises feitas com essa ressonância têm grande resolução em profundidade, já que a perda de energia por unidade de comprimento ( $dE/dx$ ) é grande nessas energias e a largura em energia da ressonância é da ordem de 100 eV [28].

O esquema experimental utilizado em tal análise é mostrado na Figura 3.26. O ângulo entre a normal à superfície da amostra e a direção de incidência do feixe ( $\psi$ ) foi alterado a fim de se aumentar a resolução em profundidade: ao inclinar-se a amostra em relação ao feixe de íons incidentes, aumenta-se o percurso do feixe de um fator  $1/\cos(\psi)$  no interior do filme. Assim, ganha-se um considerável aumento na resolução em profundidade da técnica. A escolha desse ângulo foi feita conforme a espessura dos filmes analisados, a fim de se evitar o efeito deletério da flutuação na perda de energia do feixe (*straggling*) que aumenta com a profundidade analisada. Existe, assim, um compromisso entre os efeitos do aumento de *straggling* e do aumento do percurso do feixe ao inclinar-se a amostra. O *straggling* é um fenômeno que se origina da distribuição estatística do número e do tipo de colisões que cada íon pode sofrer e faz com que um feixe incidente monoenergético adquira uma distribuição em energia cada vez mais larga conforme a profundidade na amostra

aumenta, segundo a relação  $S \propto \sqrt{x}$ . Nas amostras do Capítulo 5, onde foram analisados filmes de  $\text{SiO}_2$  com espessuras na faixa de 30 a 185 nm, foi utilizado um ângulo de  $30^\circ$ . Já nas amostras mais finas desse mesmo capítulo e nas amostras do Capítulo 7 (~ 30 nm), os ângulos de detecção foram de  $60^\circ$  e  $65^\circ$ , respectivamente. Em frente ao detector foi colocado um absorvedor de Mylar aluminizado de  $6 \mu\text{m}$  que impede a detecção de prótons retroespalhados.

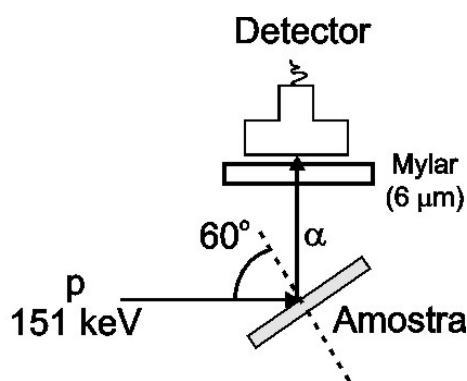


Figura 3.26 - Esquema experimental utilizado na obtenção do perfil de concentração de  $^{18}\text{O}$ . O ângulo entre a normal à superfície da amostra e a direção de incidência do feixe, nesse exemplo, é de  $60^\circ$ .

O procedimento para a obtenção dos perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  é representado na Figura 3.27. A energia do feixe de prótons é aumentada passo a passo, analisando-se "fatias" da amostra cada vez mais profundas. Em cada etapa, é coletado um espectro de partículas  $\alpha$  produzidas na reação nuclear, o qual consiste num pico. Faz-se, então, um gráfico da área desse pico em função da energia dos prótons incidentes. A curva resultante é denominada curva de excitação, a partir da qual é obtido o perfil de concentração de  $^{18}\text{O}$ .



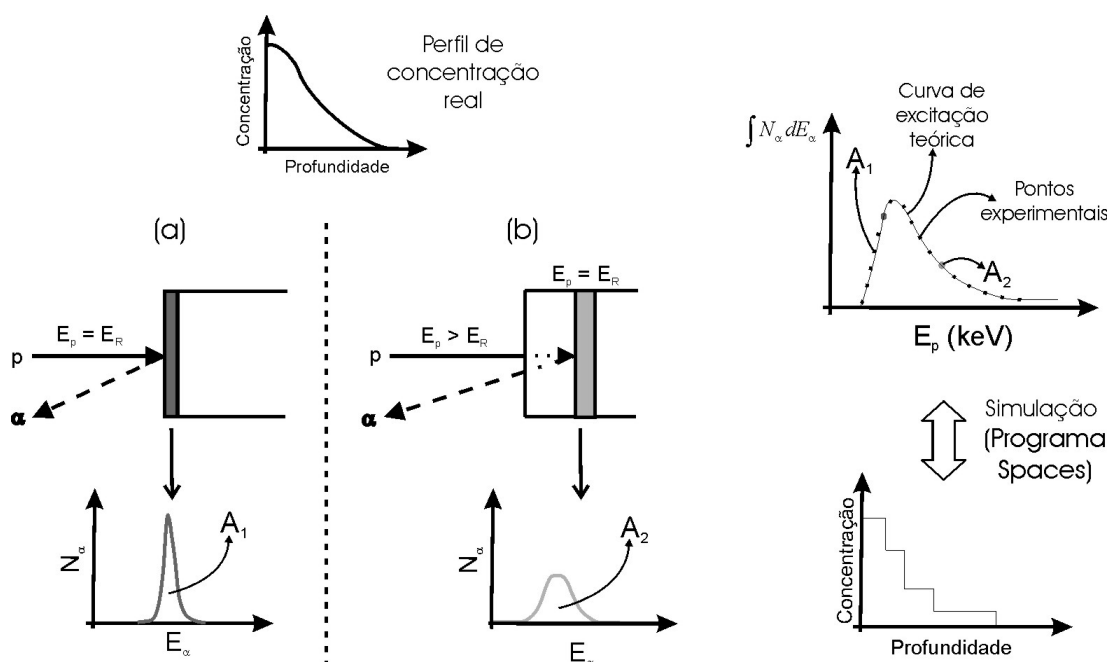


Figura 3.27 – Esquema do procedimento de obtenção da curva de excitação. A energia do feixe de íons é aumentada passo a passo, analisando-se, assim, diferentes “fatias” da amostra em diferentes profundidades. No esquema são ilustradas duas situações: a)  $E_p = E_R$  e b)  $E_p > E_R$ . Seguindo esse procedimento, é feito um gráfico da área do pico de partículas  $\alpha$  detectadas em função da energia dos prótons incidentes (curva de excitação). O perfil de concentração do isótopo analisado é obtido a partir da simulação da curva de excitação, realizada nessa tese com o programa SPACES [29].

A partir da curva de excitação obtida experimentalmente, pode-se extrair o perfil de  $^{18}\text{O}$  no filme de óxido. Para tanto, é necessário simular essa curva de excitação experimental supondo que ela seja resultado da convolução de vários componentes. Quando as espessuras são pequenas – abaixo de  $1\ \mu\text{m}$  – as perdas de energia das partículas após atravessarem toda a espessura da amostra podem ser consideradas pequenas frente à energia do feixe incidente, isto é,  $\Delta E \ll E_0$ . Tendo em vista que as espessuras máximas das amostras analisadas neste trabalho estão abaixo de  $200\ \text{nm}$ , esse limite de pequenas perdas de energias é válido. Assim, a curva de excitação é dada pela seguinte expressão [29]:

$$N(E) = n_0 \Omega \xi \sigma_{RN}(E) * h(E) * \int_0^{\infty} C(x) g(\Delta E; x) dx \quad (1)$$

onde\*:

$N$  é o número de íons detectados,

$E$  é a energia do feixe de íons,

$n_0$  é o número de prótons incidentes,

$\Omega$  é o ângulo sólido do detector,

$\xi$  é a eficiência de detecção,

$\sigma_{RN}$  é a forma da ressonância, que no caso é considerada uma lorentziana com largura à meia altura (FWHM) de 100 eV,

$h(E)$  é uma função de dispersão instrumental,

$C(x)$  é o perfil de concentração do nuclídeo de interesse na amostra e

$g(\Delta E, x)$  é a densidade de probabilidade de que uma partícula perca uma certa quantidade de energia  $\Delta E$  após atravessar uma espessura  $x$  dentro da amostra, ou seja,  $g(\Delta E, x)$  contém toda a física do freamento de íons na matéria.

Na prática, a dispersão instrumental  $h(E)$  é representada por uma gaussiana com largura obtida por composição quadrática das larguras correspondentes à dispersão em energia do feixe (característica do acelerador de íons em uso, no presente caso 100 eV a 151 keV) assim como o alargamento em energia devido ao efeito Doppler. Esse último efeito está relacionado à agitação térmica dos átomos do alvo devido à temperatura da amostra. A dispersão instrumental  $h(E)$  e a largura da ressonância, juntamente com o *straggling*, são os fatores que influenciam a resolução em profundidade da medida.

Para obter o perfil de concentração do elemento de interesse na amostra, a curva de excitação é simulada utilizando o programa SPACES [29], que define  $g(\Delta E, x)$  utilizando a Teoria Estocástica da perda de energia de íons na matéria. Nesse programa, gera-se uma curva de excitação teórica a partir de um perfil de concentração definido pelo

---

\* O símbolo \* representa a operação de convolução, definida por

$$a(x) * b(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} a(x - \varepsilon) b(\varepsilon) d\varepsilon$$

usuário (ver Figura 3.27). Essa curva é, então, comparada com a curva de excitação experimental a fim de se validar ou não o perfil arbitrado, que deve ter a maior semelhança possível com o real (ver Figura 3.27). Utilizando essa abordagem em curvas de excitação obtidas em geometrias com grandes ângulos de inclinação ( $\psi > 60^\circ$ ), distinguem-se diferenças de menos de 1 nm nos perfis junto à superfície da amostra.

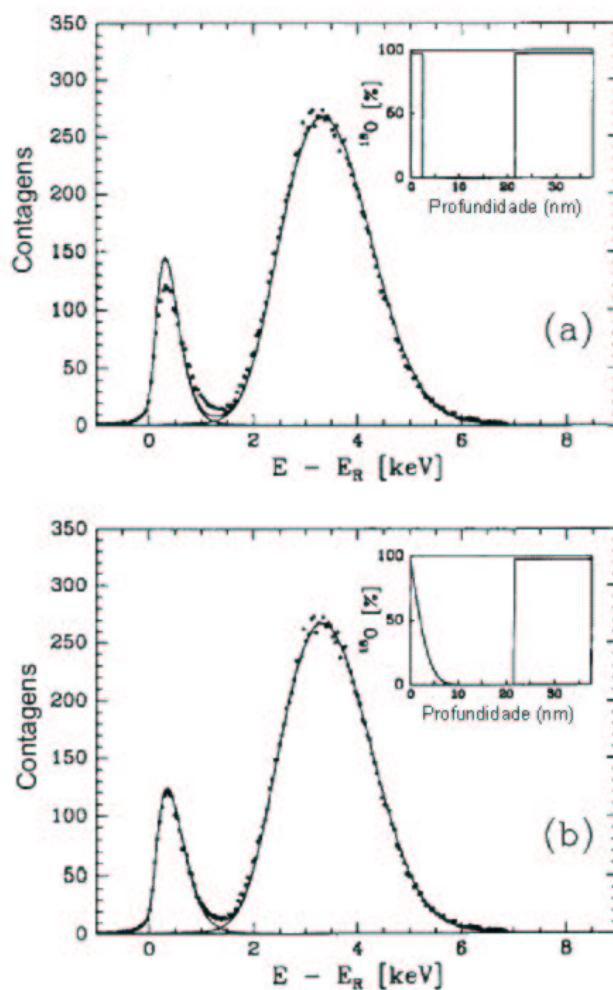


Figura 3.28 – Curvas de excitação em torno da ressonância a 151 keV da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  obtidas de uma amostra de  $\text{SiO}_2$  termicamente crescido sobre Si e reoxidado em  $^{18}\text{O}_2$ . As linhas sólidas são curvas calculadas pelo programa SPACES supondo os perfis mostrados no interior de cada figura. As medidas são sensíveis à forma do perfil nos primeiros nanômetros da amostra. Adaptada de [30].

Um exemplo de aplicação da técnica de NRP é mostrado na Figura 3.28. Nessa figura, uma curva de excitação foi simulada com o programa SPACES, supondo dois diferentes perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  junto à superfície da amostra. Na primeira

tentativa, foi proposto um perfil de concentração retangular na região superficial, enquanto que na segunda tentativa, um perfil com a forma de uma função erro complementar. É notório como a curva teórica descreve o comportamento dos dados experimentais de forma mais fiel no segundo caso para a mesma densidade superficial de  $^{18}\text{O}$ . Esse fato demonstra a grande sensibilidade da técnica de NRP à forma do perfil de concentração do nuclídeo investigado. Cabe ressaltar que essa curva de excitação foi obtida com o feixe de prótons incidindo em um ângulo  $\psi = 0^\circ$ . Se a amostra fosse inclinada, obter-se-ia uma maior sensibilidade da técnica à forma do perfil de concentração.

### 3.3.4 Perfil de concentração de $^{15}\text{N}$

No caso da determinação do perfil de concentração de  $^{15}\text{N}$  nas amostras do Capítulo 7, foi utilizada a ressonância a 429 keV da reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  com FWHM = 120 eV. Como no caso do  $^{18}\text{O}$ , essa ressonância é a primeira intensa, também está isolada e as seções de choque nas suas vizinhanças são muito menores, o que leva a ter uma sensibilidade da mesma ordem na detecção de  $^{15}\text{N}$  nos filmes. O esquema experimental utilizado em tal análise é mostrado na Figura 3.29. O ângulo entre a normal à superfície da amostra e a direção de incidência do feixe ( $\psi$ ) foi de  $65^\circ$ . Nesse caso, foram contados os raios gama emitidos, utilizando-se um detector BGO (designação proveniente de sua composição  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ). O sistema de detecção foi previamente calibrado com uma fonte de  $^{207}\text{Bi}$  e a janela de contagem do analisador de impulsos foi ajustada para registrar os impulsos provenientes dos fótons  $\gamma$  de 4,43 MeV produzidos pela reação nuclear [25]. O procedimento utilizado para a obtenção do perfil de  $^{15}\text{N}$  é o mesmo descrito na seção anterior.

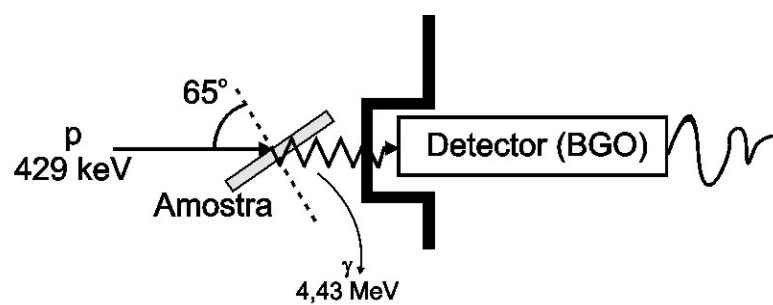


Figura 3.29 - Esquema experimental utilizado na obtenção do perfil de concentração de  $^{15}\text{N}$ .

### 3.4 Microscopia de Força Atômica

O princípio básico de funcionamento dos microscópios de varredura de força atômica é mostrado no diagrama de blocos da Figura 3.30. Nesse tipo de microscópio, as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma agulha que varre a superfície da mesma. Essa varredura é feita com um sistema de cristais piezoelétricos, que permitem o posicionamento da amostra com precisão de décimo de Angstrom nas três direções x, y e z. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força ou a distância entre agulha e a amostra constante. Como as forças envolvidas são da ordem de  $10^{-12}$  N, foi necessário desenvolver um sistema de detecção ultra-sensível. A solução prática encontrada para medir forças desta ordem foi colocar a agulha na ponta de uma haste com baixa constante de Hook. Dessa forma, a deflexão na haste causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com feixe a laser e um fotodetector, determinam quanto a haste deflete devido à topografia da amostra. Com os dados de deflexão da haste nos eixos x,y e z, reconstrói-se a imagem por intermédio de um programa computacional.

A haste e a agulha são os elementos sensores dos microscópios de força atômica. A agulha, colocada no final da haste, mapeia a amostra. A haste mede a força de interação entre a amostra e a agulha. Para imagens de topografia normal, a agulha é colocada em contato contínuo ou intermitente com a amostra. A haste é usualmente constituída de uma ou mais barras de silício ou nitreto de silício que têm comprimentos de 100 a 500  $\mu\text{m}$  e espessura de 0,5 a 5  $\mu\text{m}$ . A agulha possui alguns  $\mu\text{m}$  de comprimento e diâmetro menor do que 400 Å. A Figura 3.31 mostra uma haste e uma agulha de nitreto de silício (no detalhe); a imagem foi obtida com microscopia eletrônica de varredura. A constante de mola da haste é determinada pelas propriedades geométricas (comprimento, largura e espessura) e pelo módulo elástico do material que a constitui.

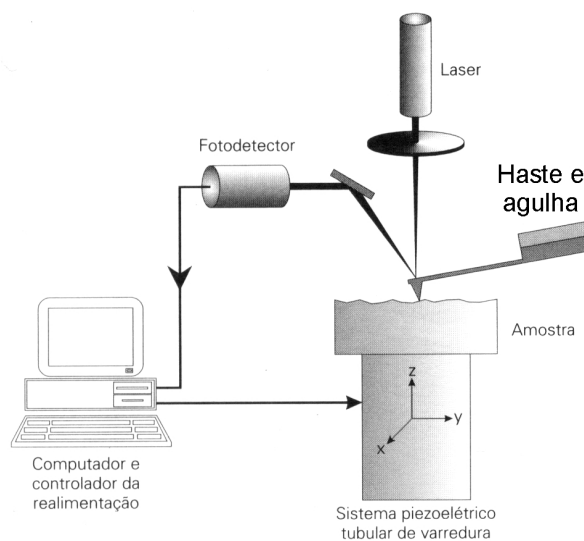


Figura 3.30 – Diagrama de um microscópio de força atômica (adaptada de [31]).

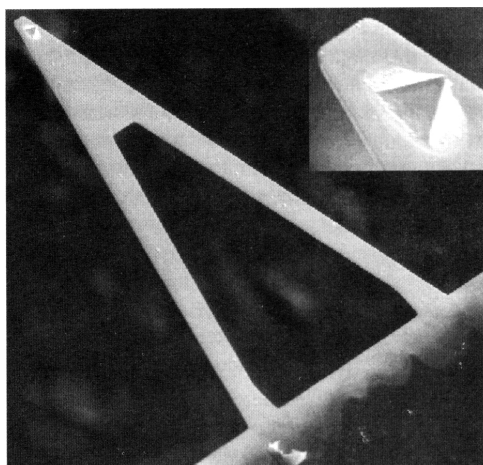


Figura 3.31 – Microscopia eletrônica de varredura de uma haste de nitreto de silício com agulha acoplada (em detalhe).

O sistema de varredura dos microscópios de força atômica é geralmente constituído por um conjunto de cristais piezoelétricos que gera a movimentação necessária (x, y e z) para a obtenção de imagens topográficas e medidas de força. O sistema piezoelétrico é um dispositivo que se move em escala nanométrica/micrométrica quando uma voltagem é aplicada em seus eletrodos. O sistema de varredura também é utilizado para transladar a amostra até a haste. Um sistema de varredura bem construído pode gerar movimentos estáveis em escalas de décimos de angstrons.

A medida de força e obtenção das imagens por AFM é realizada registrando-se o deslocamento da ponta livre da haste quando esta é atraída ou repelida pela amostra. O método de detecção dos microscópios comerciais é o da reflexão de um feixe de laser. Este sistema mede o deslocamento da haste através da incidência e reflexão de um feixe de laser na ponta livre. As deflexões da haste causam uma mudança do ângulo de reflexão do feixe de laser que, após refletir em um espelho, é detectado por um fotodiodo de segmento múltiplo. A sensibilidade da medida vertical do AFM depende do comprimento da haste.

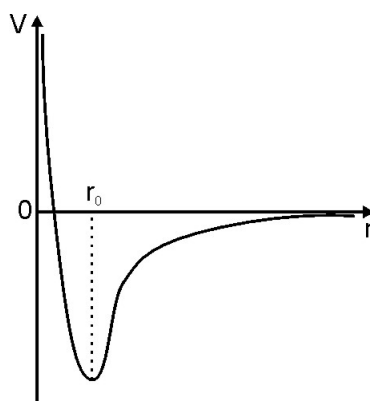


Figura 3.32 – Diagrama do potencial de interação entre dois átomos (adaptada de [32]).

Existem dois modos principais de interação entre a sonda do microscópio e a amostra: o repulsivo e o atrativo. A Figura 3.32 mostra o potencial interatômico entre dois átomos em função da distância relativa entre eles. Para distâncias menores que  $r_0$ , a força (que é igual a  $-dV/dr$ ) é positiva, e a interação é repulsiva. Para distâncias maiores que  $r_0$ , a força é negativa e a interação é atrativa. Na técnica de AFM,  $r_0$  corresponde à transição entre os modos de contato e não-contato. No modo de contato, onde se observa a interação repulsiva, a agulha varre a superfície da amostra em contato com a mesma. O valor da força repulsiva é ajustado com o sistema piezoelétrico de posicionamento da amostra. A deflexão da haste é determinada e comparada com o valor determinado previamente. Se o valor medido é diferente do valor determinado, um sistema de realimentação ativa o posicionador da amostra colocando-a em uma altura tal que a deflexão volte ao valor inicial. A voltagem aplicada ao posicionador é uma medida da altura de protuberâncias na



superfície da amostra. É feito um gráfico com esse valor em função da posição lateral da amostra, formando-se assim a imagem topográfica de sua superfície.

No modo de contato intermitente, um sistema de cristais piezoelétricos faz com que a haste oscile em uma frequência próxima a da sua frequência de ressonância. Nesse modo, a ponta do AFM sofre interações atrativas de longo alcance com a superfície da amostra. A movimentação do cristal piezoelétrico causa uma oscilação de alta amplitude (tipicamente maior que 20 nm) da haste quando esta não está em contato com a amostra. A ponta oscilante é então deslocada em direção à superfície até quase tocá-la. Durante a varredura lateral, a ponta toca a superfície e se afasta da mesma alternadamente, em uma frequência típica na faixa de 50 a 500 kHz. Na medida em que a ponta começa a tocar a superfície, a oscilação da haste diminui devido à perda de energia causada pelo contato. A redução na oscilação é usada para identificar e medir estruturas da superfície. Durante a análise de AFM no modo de contato intermitente, a amplitude de oscilação da haste é mantida constante por um sistema de realimentação. Quando a ponta passa por uma protuberância da superfície, a haste encontra menos espaço para oscilar e a amplitude de oscilação decresce. Já quando a ponta encontra uma depressão, a haste pode oscilar em uma frequência maior (aproximadamente igual a da haste livre). O sistema eletrônico de realimentação então ajusta, em cada caso, a distância entre a superfície e a ponta para manter a amplitude de oscilação e a força sobre a amostra constantes [33]. Este modo de operação do AFM é utilizado quando se deseja evitar possíveis danos na amostra causados pelo contato contínuo da ponta, e foi utilizado na análise das amostras do Capítulo 6.

## 4 ESTÁGIOS INICIAIS DA OXIDAÇÃO TÉRMICA DO SiC

### 4.1 Introdução

Como comentado no Capítulo 1, a maior vantagem do SiC em relação a outros materiais semicondutores de larga banda proibida é a possibilidade de crescer termicamente um filme de SiO<sub>2</sub> sobre a superfície do mesmo. Além de características como larga banda proibida (9 eV), alta resistividade ( $\sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ) e excelente rigidez dielétrica ( $\sim 1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ ), o SiO<sub>2</sub> apresenta propriedades muito convenientes para o processo de fabricação de dispositivos como o alto ponto de fusão (1713 °C) [4]. Aliada a todas essas características, o SiO<sub>2</sub> possui boas propriedades isolantes mesmo quando utilizado em altas temperaturas [5]. Além disso, toda a tecnologia já desenvolvida para a utilização de SiO<sub>2</sub> em dispositivos fabricados sobre Si pode ser adaptada para o caso do SiC. O conjunto desses fatores torna o SiO<sub>2</sub> o material mais apropriado para ser utilizado como filme dielétrico em dispositivos de SiC e a estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC a mais atraente para a fabricação de dispositivos submetidos a essas condições extremas.

Apesar de todas as vantagens da utilização do SiO<sub>2</sub> crescido termicamente sobre SiC, as propriedades elétricas da estrutura formada ainda não são satisfatórias [34]. A maioria dos problemas observados são relacionados à presença do C na interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Vathulya *et al.* [35] mostraram que quanto maior a concentração de C presente no filme de SiO<sub>2</sub> crescido sobre SiC, maior é a densidade de estados de interface e de cargas fixas no óxido. Esse elemento torna o processo de oxidação térmica do SiC mais complexo do que no caso do Si, além de introduzir novos defeitos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Vários estudos sobre a composição de óxidos crescidos termicamente sobre SiC já foram realizados, com o intuito de descobrir as possíveis causas das propriedades elétricas observadas.

Análises de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) [36] comprovaram a presença de C no filme de SiO<sub>2</sub> próximo à interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Örneby *et al.* [37] expuseram lâminas de SiC a diferentes atmosferas oxidantes em temperatura

ambiente. Posteriormente, eles investigaram com a técnica de XPS como era alterado o ambiente químico dos átomos de Si na superfície dessas amostras. Além da formação de  $\text{SiO}_2$  estequiométrico, composto no qual o átomo de Si encontra-se totalmente oxidado, eles também observaram compostos onde o átomo de Si estaria ligado a um número variável de átomos de O e C. Esses compostos, denominados oxicarbeto de Si, também foram observados por Hornetz *et al.* [38], que utilizaram a técnica de ARXPS para estudar filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente nas faces (0001) e (000 $\bar{1}$ ) de monocristais de 6H-SiC. Nesse trabalho, foi observada uma camada de transição entre o substrato cristalino de SiC e o filme de  $\text{SiO}_2$ , contrastando com a interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  que é abrupta [4]. Cálculos *ab initio* realizados por Buczko *et al.* [39] ratificaram a transição gradual entre  $\text{SiO}_2$  e SiC, mostrando que a topologia e geometria de superfícies de SiC impossibilitam uma transição abrupta entre o cristal de SiC e um filme amorfo de  $\text{SiO}_2$ , ao contrário do que ocorre na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Outro possível tipo de defeito originado na interface foi proposto por Jernigan *et al.* [40]: ligações Si-Si seriam formadas quando C é removido no processo de oxidação térmica. Essas ligações seriam passivadas ao longo da oxidação, mas algumas delas ainda estariam presentes no óxido ao final do processo, deteriorando as propriedades elétricas da estrutura.

Além dos defeitos relacionados à incompleta oxidação dos átomos de Si junto à interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , também foram investigados defeitos relacionados a compostos de C. Segundo Afanas'ev *et al.* [41], na reação da molécula de  $\text{O}_2$  com o substrato de SiC, uma ligação Si-C é rompida dando lugar a uma nova ligação Si-O. O átomo de C remanescente pode então se ligar a um outro átomo de C vizinho. Dadas as condições favoráveis, um certo número de átomos de C irão se ligar e formar um complexo estável ou aglomerado o qual tem uma maior resistência a oxidação. Esses aglomerados, presentes na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , aumentariam sensivelmente a densidade de defeitos eletricamente ativos nessa região. A formação desses aglomerados de C também foi estudada por Wang *et al.* [42] que utilizaram cálculos de primeiros princípios para investigar os mecanismos de formação desses compostos. Segundo seus resultados, moléculas de CO, produzidas na oxidação térmica do SiC, formariam aglomerados de carbono ao encontrar defeitos na rede do  $\text{SiO}_2$  já

formado. Além disso, oxidando-se novamente a estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC em temperaturas mais baixas

(~ 800 °C), poder-se-ia dissolver esses aglomerados. Isso explicaria as melhores características elétricas de estruturas MOS de SiC submetidas ao processo de reoxidação em baixas temperaturas.

Apesar dos inúmeros estudos já realizados sobre a composição e estrutura da região de transição entre o filme de SiO<sub>2</sub> e o substrato de SiC, ainda não há um consenso na comunidade científica sobre quais são especificamente os defeitos responsáveis pela degradação das características elétricas de estruturas MOS de SiC [34]. A única certeza é que a maioria desses defeitos está relacionada com o C. No presente trabalho, são investigados os estágios iniciais do crescimento térmico de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC. Esse estudo é de grande relevância já que esses estágios representam a formação da interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Assim, poder-se-ão observar a formação de compostos relacionados a defeitos eletricamente ativos nessa interface e como a composição do filme dielétrico evolui no processo de oxidação térmica. De posse desse conhecimento, será possível estudar métodos alternativos para a obtenção de filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC correlacionados com as requeridas propriedades elétricas.

## 4.2 Procedimento Experimental

Lâminas de 6H-SiC polidas na face Si, dopadas com Nitrogênio (0.075 Ω.cm), fornecidas pela empresa CREE Inc., foram inicialmente limpas pelo método RCA [43]. Logo após, foi realizado um ataque químico com uma solução de 5 % de HF em etanol seguido por um enxágüe em etanol, a fim de se remover o óxido nativo presente na superfície da lâmina. Imediatamente após o processo de limpeza, as amostras foram introduzidas na câmara de ultra-alto-vácuo (UHV) ( $3 \times 10^{-10}$  mbar) do equipamento de análise de superfícies do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do IF-UFRGS. A amostra foi analisada utilizando-se as técnicas de espalhamento de íons de baixas energias (ISS) e

espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X resolvida em ângulo (ARXPS). Nas análises de ISS, utilizou-se um feixe de íons de  $\text{He}^+$  com energia de 1000 eV. O ângulo entre a normal à superfície da amostra e o eixo de detecção (ângulo de detecção) foi de  $60^\circ$ . A pressão de base na câmara de análise foi mantida em  $1 \times 10^{-7}$  mbar. A utilização de íons de gases nobres em tal faixa de energia assegura a especificidade da técnica à primeira monocamada atômica da amostra como descrito na Seção 3.2. Os espectros de XPS foram obtidos utilizando-se a radiação proveniente de um ânodo de Mg bombardeado com elétrons. A radiação utilizada, correspondente à linha  $K\alpha$  do Mg, possui um energia de 1253,6 eV. O ângulo de detecção foi variado na faixa de  $25^\circ$  (modo sensível ao volume da amostra) a  $70^\circ$  (modo sensível à superfície da amostra). A energia de passagem do analisador eletrostático de energia dos elétrons foi fixa em 10 eV em todas as medidas. O processo de ajuste de componentes às diversas regiões dos espectros XPS consistiu primeiramente em supor um fundo do tipo Shirley [44] a todas essas regiões. Foram utilizadas componentes de larguras e forma fixas, sendo que a forma foi a mesma em todos os casos: uma função 80 % Gaussiana + 20 % Lorentziana. A forma e as larguras das componentes foram obtidas de padrões dos diversos compostos estudados. As componentes utilizadas nos espectros dos fotoelétrons Si 2p eram dubletos formados por duas componentes cuja razão de alturas era de 0,5 e cuja separação em energia era de 0,6 eV. A componente correspondente a SiC nos espectros de fotoelétrons do Si 2p foi utilizada como referência de energia de ligação.

Sobre a superfície da amostra, como introduzida na câmara de análise, havia uma série de contaminantes devido à sua breve exposição ao ar como será mostrado na próxima seção. Assim foi necessária uma etapa de limpeza adicional que consistiu no aquecimento da amostra até  $850^\circ\text{C}$ , por 10 min, sob uma pressão de  $3 \times 10^{-10}$  mbar. Riehl-Chudoba *et al.* [45] obtiveram superfícies limpas e estequiométricas de cristais de  $\beta\text{-SiC}(100)$  utilizando um procedimento similar. No presente trabalho, a completa remoção dos contaminantes da superfície da amostra de SiC foi confirmada por medidas de ISS e ARXPS. A superfície limpa do cristal de SiC foi então oxidada em três diferentes etapas subsequentes, realizadas sob  $10^{-5}$  mbar de  $\text{O}_2$  a  $850^\circ\text{C}$ . Os tempos de cada etapa foram 5,

3,5 e 15 min, perfazendo tempos totais de oxidação de 5, 8,5 e 23,5 min. Após cada uma dessas etapas, foram adquiridos espectros de ISS e ARXPS.

### 4.3 Resultados, Discussão e Conclusões Parciais

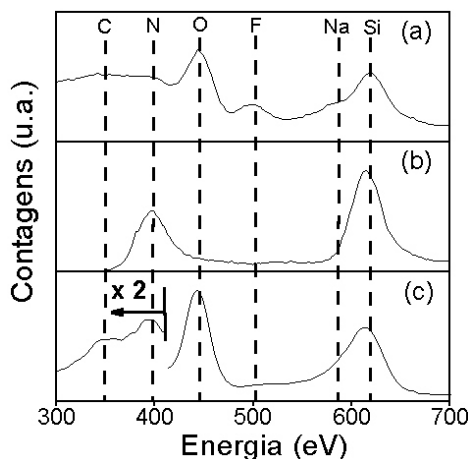


Figura 4.1 – Espectros de ISS de uma amostra de 6H-SiC (0001) após diferentes etapas de preparação da mesma: (a) após limpeza em solução de HF, (b) após aquecimento em UHV a 850 °C por 10 min e (c) após oxidação por um tempo total de 8,5 min, a 850 °C, sob uma pressão de O<sub>2</sub> de 10<sup>-5</sup> mbar. As linhas tracejadas indicam as posições em energia dos elementos. u.a. corresponde a unidades arbitrárias.

Na Figura 4.1.a, é mostrado um espectro de ISS da amostra de SiC como introduzida na câmara de análise. Como a amostra analisada era um cristal de SiC polido na face (0001), somente Si deveria ser detectado. Mas, além de Si, também foram observados sinais de O, F e Na. Esse resultado evidenciou a contaminação da superfície da amostra. Assim, foi realizada uma nova etapa de limpeza que consistiu em aquecer a amostra em condições de UHV como descrito na seção anterior. O espectro de ISS da superfície resultante é mostrado na Figura 4.1.b, no qual observam-se apenas sinais de Si e N. A intensidade do sinal de N é comparável ao sinal de Si, o que é um fato não esperado, mesmo se lembrarmos que N foi incorporado como dopante nessa amostra. A intensidade desse sinal talvez seja resultado da segregação do dopante durante o aquecimento da amostra nessas condições de UHV.

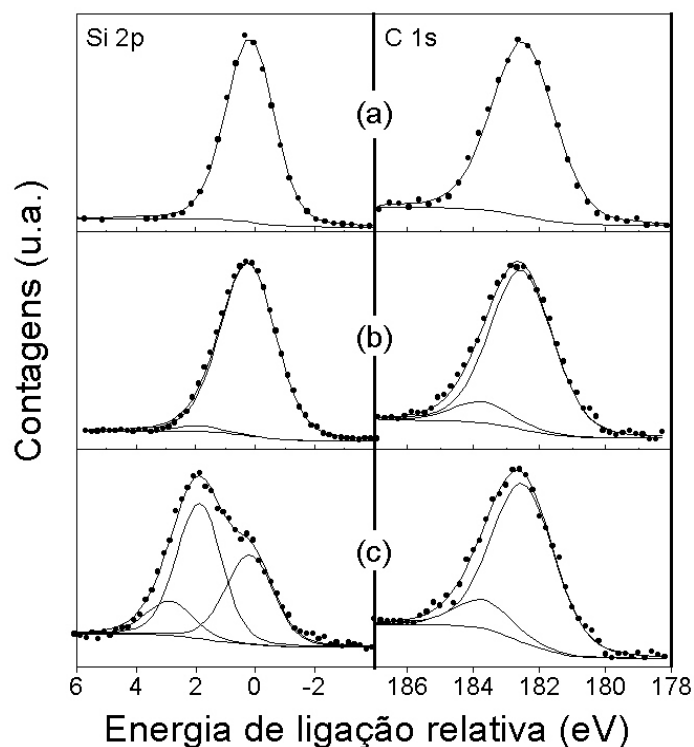


Figura 4.2 – Regiões dos níveis internos Si 2p (esquerda) e C 1s (direita) de espectros XPS da amostra de 6H-SiC (0001) (a) após aquecimento em UHV a 850 °C por 10 min e após a primeira (b) e terceira (c) etapas de oxidação. A amostra em (b) e (c) foi oxidada por tempos totais de 5 e 23,5 min, respectivamente, a 850 °C, sob uma pressão de O<sub>2</sub> de 10<sup>-5</sup> mbar. Todos os espectros foram obtidos com um ângulo de detecção de 70°. Os pontos representam os dados experimentais, enquanto que as curvas correspondem às componentes utilizadas no processo de ajuste, ao fundo Shirley e à sua soma. u.a. corresponde a unidades arbitrárias.

As regiões correspondentes aos níveis internos Si 2p e C 1s de espectros XPS coletados da amostra limpa e após a primeira e terceira oxidações são mostradas na Figura 4.2. Os espectros dessa figura foram obtidos com um ângulo de detecção de 70°. Comparando essas regiões, observa-se o alargamento dos picos (Si 2p e C 1s) à medida que se aumenta o tempo de oxidação ao qual a amostra foi submetida. Esse alargamento é relacionado à formação de novos compostos que contêm O. A primeira etapa do ajuste de componentes as regiões do Si 2p consistiu em supor duas componentes para essa região:

uma relacionada a  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Si}^{\text{OX}}$ ,  $\text{FWHM}^* - 1,7 \text{ eV}$ ) e outra a  $\text{SiC}$  ( $\text{Si}^{\text{SiC}}$ ,  $\text{FWHM} - 1,75 \text{ eV}$ ). A distância em energia entre essas duas componentes foi fixa em  $2,7 \text{ eV}$ . Utilizando essa primeira abordagem, foi constatada a necessidade de uma componente adicional com energia de ligação intermediária entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiC}$ . Essa nova componente foi atribuída à formação de compostos nos quais o átomo de Si estaria ligado simultaneamente a átomos de O e C, denominados oxicarbeto de Si ( $\text{SiC}_x\text{O}_y$ ) [37,38]. Essa afirmação é consistente, já que componentes com energia de ligação mais baixa que a componente  $\text{Si}^{\text{OX}}$  estão relacionadas a ligações do Si com elementos menos eletronegativos do que o O. Assim, se colocássemos em ordem crescente de energia de ligação as componentes relacionadas aos compostos citados acima, obteríamos a seguinte seqüência:  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  e  $\text{SiO}_2$ . Cabe ressaltar que não foram fixas a largura nem a posição em energia para a componente do Si 2p relacionada a  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ , uma vez que essa componente não representa uma única configuração de ligações do átomo de Si, podendo representar as configurações mostradas na Figura 4.3.

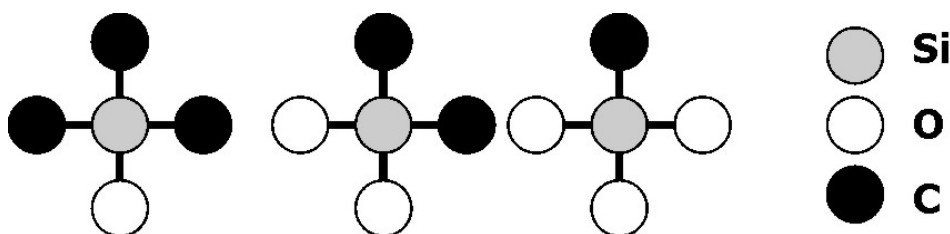


Figura 4.3 – Possíveis configurações das ligações do átomo de Si em oxicarbeto de Si.

No caso das regiões do C 1s, foram ajustadas duas componentes: uma relacionada a  $\text{SiC}$  ( $\text{C}^{\text{SiC}}$ ,  $\text{FWHM} - 2,2 \text{ eV}$ ) e outra, com uma energia de ligação  $1,2 \text{ eV}$  maior, a  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  ( $\text{C}^{\text{CO}}$ ,  $\text{FWHM} - 2,1 \text{ eV}$ ). Poder-se-ia pensar que essa última componente, de maior energia de ligação, estivesse relacionada a contaminantes (hidrocarbonetos) presentes na superfície da amostra. Essa hipótese foi descartada, já que componentes relacionadas a

---

\* a sigla FWHM se refere a *Full Width at Half Maximum* que corresponde a largura à meia altura do pico em questão.



esses compostos deveriam aparecer no espectro com uma energia de ligação no mínimo 1,6 eV maior do que a componente  $C^{SiC}$  [38], além de não se ter observado um sinal relativo a C no espectro de ISS da amostra limpa Figura 4.1.b.

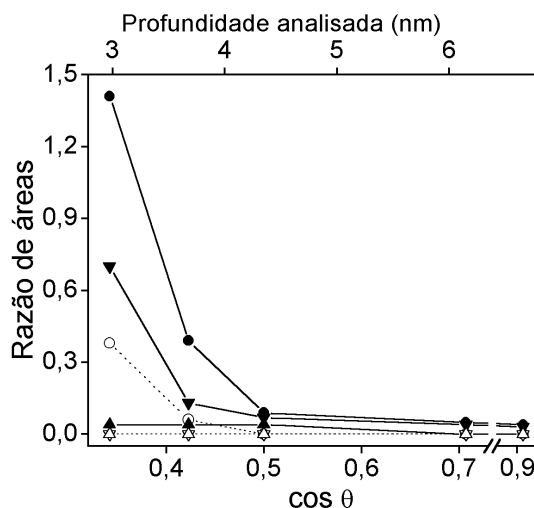


Figura 4.4 – Razão de áreas das componentes do Si 2p em função do cosseno do ângulo de detecção. Diferentes símbolos correspondem a análises de XPS realizadas após cada etapa de oxidação, depois das quais a amostra foi oxidada por tempos totais de 5,0 (▲), 8,5 (▼) e 23,5 min (●). Símbolos abertos correspondem a razão de áreas das componentes  $Si^{OX}$  e  $Si^{SiC}$  enquanto que os símbolos fechados, a razão de áreas das componentes  $Si^{CO}$  e  $Si^{SiC}$ .

Definido o processo de ajuste de componentes dos espectros na região do Si 2p, foi determinada a área de cada uma das componentes. Na Figura 4.4, é mostrada a dependência das áreas relativas das componentes  $Si^{OX}$  e  $Si^{CO}$  (normalizadas pela área da componente  $Si^{SiC}$ ) com o cosseno do ângulo de detecção. O eixo horizontal pode ser relacionado com a profundidade de análise através da relação  $X=3\cdot\lambda\cdot\cos\theta$ , onde X é a profundidade de análise,  $\lambda$  é o livre caminho médio dos fotoelétrons e  $\theta$  é o ângulo de detecção. Supondo a profundidade de escape dos fotoelétrons do nível Si 2p como sendo 2,9 nm (valor obtido para o  $SiO_2$  [46]), observa-se no gráfico da Figura 4.4 que as principais mudanças nas razões de área das componentes ocorrem nos primeiros 4 nm junto à superfície da amostra. Maiores quantidades de compostos com O são observados a medida em que se aumenta o tempo total de oxidação: (i) compostos do tipo  $SiC_xO_y$  já são detectados após a primeira etapa de oxidação e sua quantidade aumenta

pronunciadamente nas etapas seguintes e (ii)  $\text{SiO}_2$  estequiométrico é detectado apenas após a última etapa de oxidação.

Na Figura 4.5, são mostradas as regiões Si 2p dos espectros XPS obtidos após a terceira etapa de oxidação em diferentes ângulos de detecção. A crescente contribuição das componentes relacionadas a compostos oxidados pode ser observada à medida que a técnica se torna mais sensível à superfície da amostra. A contribuição da componente  $\text{Si}^{\text{OX}}$  só se torna pronunciada quando é utilizado um ângulo de detecção de  $70^\circ$ .

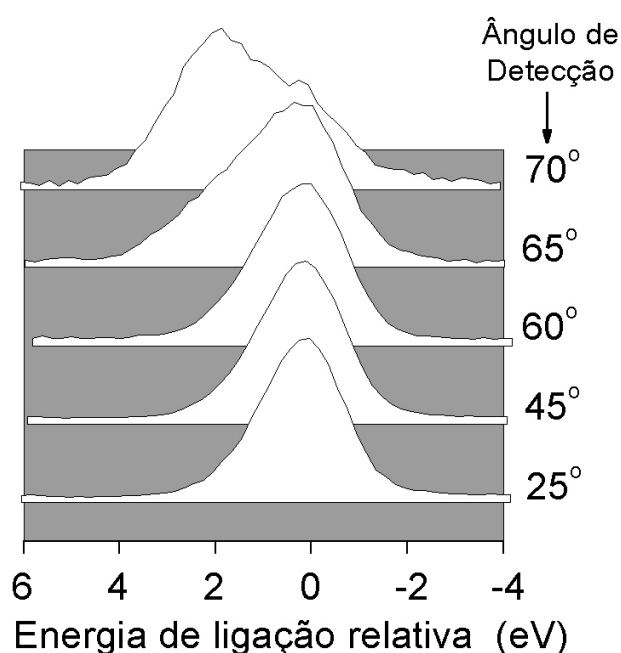


Figura 4.5 – Região do Si 2p de espectros XPS coletados após a terceira etapa de oxidação da amostra com diferentes ângulos de detecção.

A composição da superfície da amostra após as oxidações foi também analisada por ISS. Na Figura 4.1.c, é mostrado o espectro de ISS da amostra após a segunda etapa de oxidação. Além dos sinais de N e Si, já presentes no espectro da amostra após limpeza em UHV, também foram detectados O e C. Esse resultado confirmou a incorporação de C no filme de óxido em crescimento como observado nos espectros de ARXPS.

Resumindo os resultados obtidos na presente investigação, observou-se que a oxidação de SiC tem como primeira etapa a formação de  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ . Em etapas posteriores, os átomos de Si são progressivamente oxidados até a formação de  $\text{SiO}_2$  estequiométrico. Como observado por ISS e ARXPS,  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  estão na superfície da amostra mesmo após a última etapa de oxidação, não ocorrendo a formação de uma camada pura de  $\text{SiO}_2$  estequiométrico. Isso indica que, em todas as etapas do trabalho, estamos estudando os estágios iniciais da oxidação do SiC. Cabe observar que não é descartada a formação de ligações Si-Si e de aglomerados de C na região interfacial  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . A ausência de sinais relativos a esses compostos nos espectros de ARXPS deve-se a limitações de sensibilidade ou de resolução da técnica. Essas limitações talvez possam ser superadas utilizando-se radiação síncrotron nas análises. Os resultados obtidos nesse estudo encontram-se nas publicações relacionadas no Apêndice I.

## 5 MECANISMO E ETAPA LIMITANTE DO CRESCIMENTO TÉRMICO DE FILMES DE SiO<sub>2</sub> SOBRE SiC

### 5.1 Introdução

A oxidação térmica de monocristais de SiC vem sendo investigada com a finalidade de se obter filmes dielétricos de SiO<sub>2</sub> com as requeridas propriedades para a utilização em dispositivos de potência. Além da extensa caracterização elétrica dos filmes dielétricos formados [34], também foram realizados estudos sobre a cinética de crescimento térmico da camada de óxido e sobre a composição da mesma. Os resultados obtidos até agora mostram que a superfície e o volume do filme de SiO<sub>2</sub> apresentam características similares ao filme crescido sobre Si [7,19]. Já a interface entre o óxido e o substrato de SiC não é tão abrupta como no caso do Si [40,47], além de apresentar uma estrutura química mais complexa: oxicarbeto de Si [38] e aglomerados de C [41] são alguns dos compostos que já foram detectados nessa interface. Apesar da intensa investigação da estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC, ainda não há uma descrição mecanística fiel do processo de crescimento térmico do filme de óxido que possa ser utilizada para a elaboração de um modelo teórico, necessário para a previsão e controle das propriedades do filme dielétrico formado.

O crescimento térmico de SiO<sub>2</sub> sobre SiC é muito mais lento que sobre Si. Além disso, a taxa de crescimento depende de qual face do cristal está sendo oxidada: na face C (0001), a taxa é de 3 a 10 vezes maior do que na face Si (0001) para um determinado polítipo [34]. Apesar das inúmeras diferenças observadas, vários autores tentaram descrever o processo de crescimento térmico do filme de SiO<sub>2</sub> sobre SiC baseando-se no modelo de Deal e Grove [48], proposto para descrever o crescimento de SiO<sub>2</sub> sobre Si utilizando O<sub>2</sub> como gás oxidante. Nesse modelo, assume-se que a única espécie móvel no processo de oxidação é a molécula de O<sub>2</sub>, a qual difunde pela camada de óxido já formado e reage com o substrato de Si em uma interface SiO<sub>2</sub>/Si abrupta. Para o limite de óxidos grossos (> 80 nm, no caso de uma oxidação realizada com uma pressão de O<sub>2</sub> seco de

1 atm a 930 °C), o modelo prevê uma dependência parabólica entre a espessura do óxido e o tempo de oxidação, onde a difusão da molécula de O<sub>2</sub> pela camada de óxido é a etapa limitante do processo. Já no limite de óxidos finos (espessuras entre 30 e 70 nm nas condições de oxidação anteriormente citadas), a dependência entre o tempo e a espessura do óxido é linear e a reação entre O<sub>2</sub> e o substrato de Si limita o crescimento do óxido. Apesar de algumas similaridades existentes entre os sistemas SiO<sub>2</sub>/Si e SiO<sub>2</sub>/SiC, a utilização de tal modelo no caso do SiC tem sido meramente um ajuste matemático da equação obtida por Deal e Grove aos dados experimentais. Raynaud [34], utilizando essa abordagem, analisou diversos dados de cinética de oxidação de cristais de SiC em O<sub>2</sub> disponíveis na literatura. Ele atribuiu a mudança no comportamento de linear para parabólico dos dados à mudança da etapa limitante do processo. Nos estágios iniciais, a reação entre O<sub>2</sub> e SiC limitaria o crescimento do óxido e, posteriormente, a difusão de O<sub>2</sub> pelo óxido tornar-se-ia a etapa limitante. Caso o processo transcorresse de tal forma, a taxa de crescimento de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC deveria ser a mesma que a sobre Si nos estágios citados por Raynaud, onde a difusão é a etapa limitante. Isso não é o observado [49].

Assim, para a elaboração de um modelo teórico que descreva a espessura do óxido em função do tempo de oxidação fixando-se outros parâmetros do processo (temperatura e pressão de O<sub>2</sub>), torna-se necessária a determinação das etapas limitantes e das espécies móveis no processo de oxidação do SiC.

No presente trabalho, essas questões foram investigadas utilizando-se as técnicas de traçagem isotópica e determinação de perfis de concentração elementar utilizando reação nuclear com ressonância estreita na respectiva curva de seção de choque (NRP) (Seção 3.3). A combinação dessas técnicas permitiu analisar o transporte da espécie oxidante durante o crescimento do filme de SiO<sub>2</sub>. Inicialmente, lâminas de SiC foram oxidadas em O<sub>2</sub> natural (<sup>16</sup>O<sub>2</sub>), rico no isótopo 16 (a abundância natural desse isótopo é de 99,8 %). Logo após, realizou-se uma nova etapa de oxidação utilizando-se O<sub>2</sub> enriquecido no isótopo 18 (<sup>18</sup>O<sub>2</sub>). Assim, foi possível determinar a localização e quantidade dos átomos de <sup>18</sup>O incorporados na segunda etapa de oxidação. Lâminas de Si foram submetidas ao

mesmo processo de oxidação e análise, para posterior comparação com os resultados obtidos no caso do SiC.

Em estudos anteriores, os resultados obtidos de oxidações sequenciais em  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$  evidenciaram a incorporação do isótopo  $^{18}\text{O}$  na região superficial do filme de  $\text{SiO}_2$  e na interface  $\text{SiO}_2$ /substrato semiconductor tanto no caso do Si como no caso do SiC, indicando que a espécie oxidante é móvel em ambos os casos [50,51]. No caso da oxidação do Si, a incorporação de  $^{18}\text{O}$  junto à superfície do óxido é resultado da troca isotópica  $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$ , proporcionada por defeitos na rede do  $\text{SiO}_2$  presentes nessa região [52]. A incorporação de  $^{18}\text{O}$  junto à interface  $\text{SiO}_2$ /Si é resultado da difusão intersticial de  $\text{O}_2$  através do filme de óxido em crescimento, sem nenhum tipo de interação com a rede do mesmo, e posterior reação na interface formando  $\text{SiO}_2$ . Os átomos de Si são praticamente imóveis nesse processo [53]. Apesar de todos esses resultados obtidos para o processo de oxidação do Si, não foi provado que, no caso do SiC, somente o  $\text{O}_2$  é a espécie móvel. Os átomos de Si e de C também podem ser móveis. Resultados de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) realizados por Chang *et al.* [36] evidenciaram uma região rica em átomos de Si no interior do substrato de SiC junto à interface  $\text{SiO}_2$ /SiC. Esse resultado sugere que átomos da rede do SiC se movem durante o processo de oxidação.

Se os óxidos crescidos termicamente sobre Si e SiC são semelhantes, exceto na região próxima à interface com o substrato, a diferença observada na taxa de crescimento de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre esses materiais deve ter origem em algum fenômeno que ocorra na interface. É justamente nessa região que ocorre a reação entre a espécie oxidante e o substrato semiconductor, o que sugere um mecanismo cuja etapa limitante é a reação no caso da oxidação do SiC. Na seção seguinte, é mostrada a estratégia experimental utilizada para comprovar essa hipótese.

## 5.2 Procedimento Experimental

No presente estudo, foram utilizadas lâminas de 6H-SiC polidas em ambos os lados (faces (0001) e (000 $\bar{1}$ )). Elas foram limpas seguindo a seguinte seqüência: imersão em tricloroetileno e imersão em acetona para a remoção de contaminantes orgânicos, seguida da imersão em uma solução de HF 4 % em etanol para a remoção do óxido nativo, imersão em uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:1 para oxidar a superfície da amostra, seguida da remoção do óxido formado utilizando uma solução de HF 4% em etanol e enxágüe em água deionizada. Lâminas de Si (100) foram limpas utilizando a mesma seqüência. Após a limpeza, as lâminas foram oxidadas em fornos de atmosfera estática similares ao descrito no Capítulo 2. As amostras de SiC foram oxidadas nos fornos dos Laboratórios do *Groupe de Physique des Solides* da *Université de Paris VII et Paris VI*, em Paris. Já as amostras de Si foram preparadas nos fornos do Laboratório de Traçadores Isotópicos do Instituto de Química da UFRGS. As oxidações foram realizadas utilizando-se O<sub>2</sub> seco natural (< 1 ppm de água, <sup>16</sup>O<sub>2</sub>) e O<sub>2</sub> enriquecido isotopicamente a 97 % no isótopo <sup>18</sup>O (<sup>18</sup>O<sub>2</sub>). A pressão e temperatura dos tratamentos foram de 100 mbar e 1100 °C, respectivamente. Os perfis de concentração de <sup>18</sup>O foram obtidos a partir das curvas de excitação utilizando-se a reação nuclear <sup>18</sup>O(p,α)<sup>15</sup>N com ressonância estreita na respectiva curva de seção de choque (NRP) a 151 keV (ver Seção 3.3). A corrente do feixe de prótons foi mantida constante, em torno de 1 μA/cm<sup>2</sup>, durante todo o experimento. A normal à superfície da amostra foi inclinada de diferentes ângulos em relação à direção de incidência do feixe de íons (indicados nas respectivas figuras) com o intuito de aumentar a resolução em profundidade da técnica.

Foram preparados dois diferentes conjuntos de amostras. O primeiro conjunto foi preparado segundo o esquema representado na Figura 5.1. Inicialmente, quatro lâminas de SiC foram oxidadas em uma mesma etapa por 45 h em <sup>16</sup>O<sub>2</sub> nas condições descritas acima. Cada lâmina foi então imersa em uma solução aquosa de HF cuja taxa de dissolução do filme de SiO<sub>2</sub> é de 1 nm/s. Os tempos de ataque químico foram de 1, 10, 20 e 30 s. O ataque químico de 1 s tem como objetivo assegurar a mesma superfície para todas as

amostras. As lâminas de SiC com diferentes espessuras de SiO<sub>2</sub> foram então reoxidadas em <sup>18</sup>O<sub>2</sub> por 1 h nas mesmas condições da oxidação anterior. O objetivo de tal seqüência de preparação é a obtenção de diferentes espessuras de Si<sup>16</sup>O<sub>2</sub> inicial (através da dissolução de parte do filme de óxido) pela qual a espécie oxidante deve difundir na segunda etapa de oxidação em <sup>18</sup>O<sub>2</sub>. Com essa estratégia, são obtidas interfaces Si<sup>16</sup>O<sub>2</sub>/SiC idênticas, já que a solução de HF ataca apenas a superfície externa do óxido. Assim, possíveis mudanças observadas na incorporação de <sup>18</sup>O serão resultado das diferentes espessuras do Si<sup>16</sup>O<sub>2</sub> e não de possíveis alterações na interface SiO<sub>2</sub>/SiC geradas por diferentes tempos de oxidação. Em paralelo, lâminas de Si foram oxidadas em <sup>16</sup>O<sub>2</sub> por 8h, imersas na solução de HF por diferentes tempos (1, 30, 40 e 70 s) e submetidas a uma etapa de reoxidação em <sup>18</sup>O<sub>2</sub> por 1h.

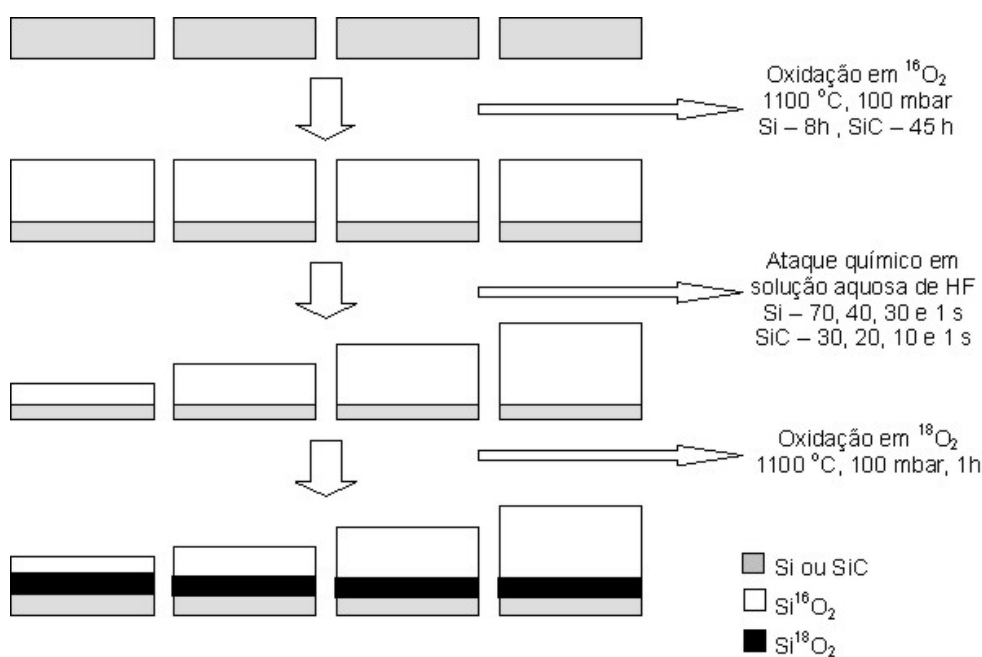


Figura 5.1 – Esquema do procedimento de preparação do primeiro conjunto de amostras. Na última linha do diagrama, são mostrados os possíveis perfis de concentração de <sup>18</sup>O que serão obtidos.

A preparação do segundo conjunto de amostras é mostrado no esquema da Figura 5.2. Quatro lâminas de SiC foram oxidadas em <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, nas condições descritas acima,



por diferentes tempos (16, 26, 35 e 45 h). Após a oxidação, todas as amostras foram submetidas a um ataque químico por 1s em uma solução de HF aquosa a fim de se possibilitar a comparação desse conjunto de amostras com o anterior. Finalmente, realizou-se uma nova etapa de oxidação em  $^{18}\text{O}_2$  por 1 h. Em paralelo, duas lâminas de Si foram oxidadas em  $^{16}\text{O}_2$  por 26 e 45 h, imersas na solução de HF por 1 s e submetidas a uma etapa de reoxidação em  $^{18}\text{O}_2$  por 1h. Esse segundo conjunto de amostras foi preparado com o intuito de se observar possíveis modificações na incorporação de  $^{18}\text{O}$  na segunda etapa de oxidação oriundas dos diferentes tempos de oxidação em  $^{16}\text{O}_2$ .

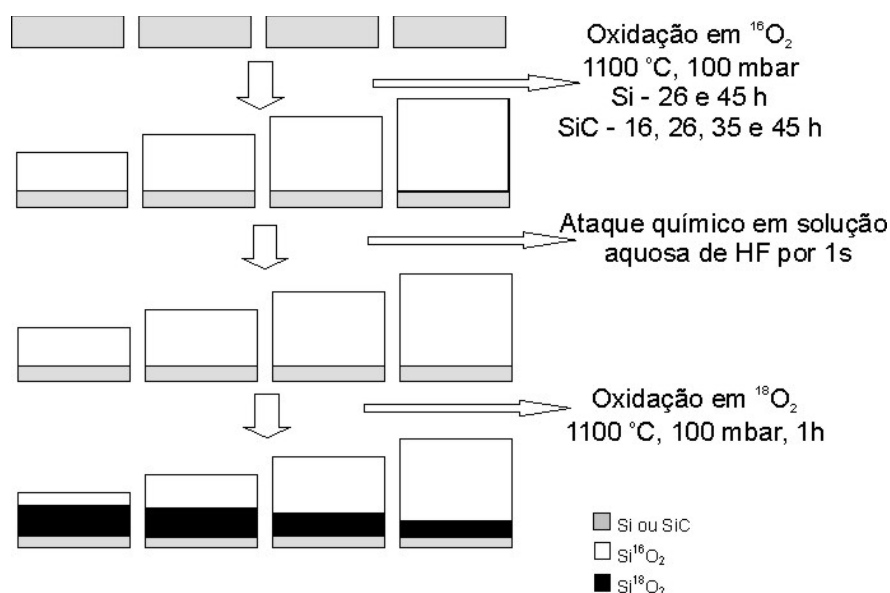


Figura 5.2 – Esquema do procedimento de preparação do segundo conjunto de amostras. Na última linha do diagrama, são mostrados os possíveis perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  que serão obtidos.

### 5.3 Resultados, Discussão e Conclusões Parciais

Curvas de excitação da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  obtidas do primeiro conjunto de amostras são mostradas na Figura 5.3. Ao lado de cada conjunto de curvas de excitação,

são mostrados os perfis de  $^{18}\text{O}$  utilizados na sua simulação. Os perfis de concentração apresentam regiões ricas em  $^{18}\text{O}$  junto à superfície da amostra e na interface  $\text{SiO}_2$ /semicondutor. O perfil junto à superfície tem a forma de uma função erro complementar enquanto que, na região interfacial  $\text{SiO}_2$ /semicondutor, supôs-se um perfil retangular. As espessuras finais dos óxidos crescidos sobre SiC (0001) são aproximadamente 52, 65, 76 e 86 nm, para a face (0001), e 11 nm, para a face (0001), enquanto que sobre Si (001) esses valores são de 106, 134, 140 e 166 nm.

Comparando os resultados obtidos para as amostras de Si com os de SiC, observam-se duas diferenças: i) a quantidade de  $^{18}\text{O}$  fixa na região da interface é aproximadamente a mesma para todas as amostras de SiC (0001), enquanto que para as amostras de Si (001) essa quantidade aumenta com o tempo de ataque químico em HF; ii) nos perfis de concentração, a percentagem de  $^{18}\text{O}$  fixo na região interfacial das amostras de SiC é menor do que o enriquecimento isotópico do gás (97 %) enquanto que no caso do Si ela é igual, evidenciando a formação de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  estequiométrico. Foi mostrada apenas uma curva de excitação para a face (0001) do SiC uma vez que nas outras amostras, cujos tempos de ataque em HF foram maiores, as regiões interfacial e superficial do óxido sobrepuseram-se, dificultando a simulação. A comparação das quantidades de  $^{18}\text{O}$  incorporadas nas regiões interfaciais pode também ser feita pela comparação da área do pico de interface (proporcional à quantidade de  $^{18}\text{O}$  ali fixada), indicada nas curvas de excitação na Figura 5.3.

Os resultados das amostras de Si confirmam que o crescimento térmico de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre esse material é limitado pela difusão da espécie oxidante pela camada de óxido já formada. Isso é razoável uma vez que foram formadas menores quantidades de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  à medida que a camada de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  tornou-se mais espessa. Já no caso do SiC (0001), a etapa limitante é a reação da espécie oxidante na interface  $\text{SiO}_2$ /SiC, já que a quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporado nessa região não depende da espessura do filme de  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$  que a molécula de  $^{18}\text{O}_2$  deve atravessar antes de chegar à interface. Como as oxidações em  $^{16}\text{O}_2$  foram as mesmas para todas as amostras, interfaces muito similares devem ter

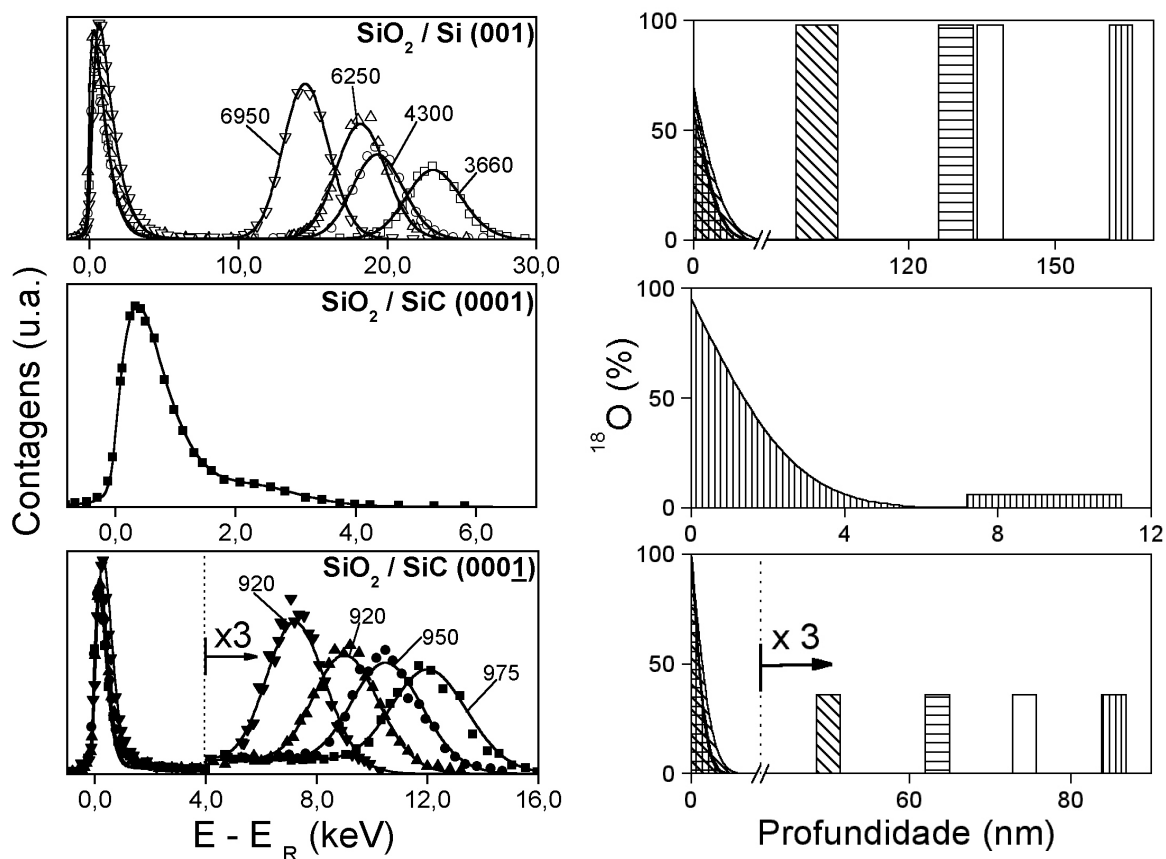


Figura 5.3 – Curvas de excitação (lado esquerdo) da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno da ressonância de 151 keV do primeiro conjunto de amostras. Os pontos correspondem aos dados experimentais e as linhas, às curvas teóricas obtidas por simulação com o programa SPACES [29], supondo os perfis de  $^{18}\text{O}$  mostrados no lado direito da figura. u.a. corresponde a unidades arbitrárias. Os eixos verticais dos perfis de concentração correspondem a percentagem de  $^{18}\text{O}$ , sendo que 100 % corresponde a concentração de O no  $\text{SiO}_2$  estequiométrico. Os gráficos correspondem às análises das faces (001) do Si, (0001) do SiC e (0001) do SiC (de cima para baixo), respectivamente. Cada símbolo e cada padrão de hachura corresponde ao tempo de ataque químico em HF a que cada amostra foi submetida. Os tempos de ataque das amostras de Si foram de 70 s ( $\nabla$ , hachura diagonal), 40 s ( $\triangle$ , hachura horizontal), 30 s ( $\circ$ , sem hachura) e 1 s ( $\square$ , hachura vertical), enquanto que os das amostras de SiC foram de 30 s ( $\blacktriangledown$ , hachura diagonal), 20 s ( $\blacktriangle$ , hachura horizontal), 10 s ( $\bullet$ , sem hachura) e 1 s ( $\blacksquare$ , hachura vertical). As áreas dos picos de interface em cada curva de excitação são indicadas junto às mesmas. O ângulo entre o eixo de incidência dos íons e a normal à superfície da amostra foi fixo em  $30^\circ$ , exceto para a curva de excitação relativa à SiC (0001), obtida em um ângulo de  $60^\circ$ .

sido criadas, propiciando condições reacionais praticamente iguais em todas as amostras, o que resultou em incorporações de  $^{18}\text{O}$  idênticas.

Nas amostras de Si, as moléculas de  $\text{O}_2$  difundem pelo óxido, alcançam a interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  abrupta e ali reagem formando  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$ . Já no caso do SiC, a reação da espécie oxidante deve ocorrer em uma região próxima à interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  (incluindo a mesma) e não em uma interface abrupta como no caso do Si, conforme se observa nos perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$ . Caso a reação ocorresse em um interface abrupta no SiC, observar-se-iam perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  similares aos do caso do Si, já que a quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporada na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  é suficiente para a formação de uma camada de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  estequiométrica. Nessa região reacional, C e/ou um excesso de átomos de Si (do SiC não totalmente oxidado ou de intersticiais de Si ejetados do substrato no processo de oxidação) podem estar presentes. A mobilidade de átomos de O da rede do  $\text{SiO}_2$  já formado poderia ser também responsável por esse fenômeno, mas essa hipótese foi descartada no estudo de amostras submetidas a oxidações seqüenciais em  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$  [50]. Cabe ressaltar que todas as conclusões obtidas para a face (0001) do SiC também devem ser ainda válidas para a face (0001), uma vez que a taxa de reação entre  $\text{O}_2$  e o substrato de SiC é mais lenta nessa última face.

As magnitudes e formas dos perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$ , observados nas regiões superficiais dos óxidos das amostras de SiC, foram praticamente superponíveis aos dos óxidos crescidos sobre Si. Além disso, foi observada uma concentração de 0,2 % de  $^{18}\text{O}$  (abundância natural desse isótopo) na região do volume dos óxidos crescidos sobre ambos materiais, que foi incorporada durante a primeira etapa de oxidação, em  $^{16}\text{O}_2$ , indicando que o  $\text{O}_2$  difunde sem interagir com o  $\text{SiO}_2$  nessa região. Essas observações confirmam as conclusões de outros estudos [19,34] que também mostraram semelhanças estruturais e composicionais entre as regiões superficial e do volume de filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos sobre Si e SiC. Assim, os coeficientes de difusão das espécies oxidantes em ambos os casos devem ser muito similares.

Os resultados obtidos do segundo conjunto de amostras são mostrados na Figura 5.4. As espessuras finais dos óxidos crescidos sobre SiC (0001) são

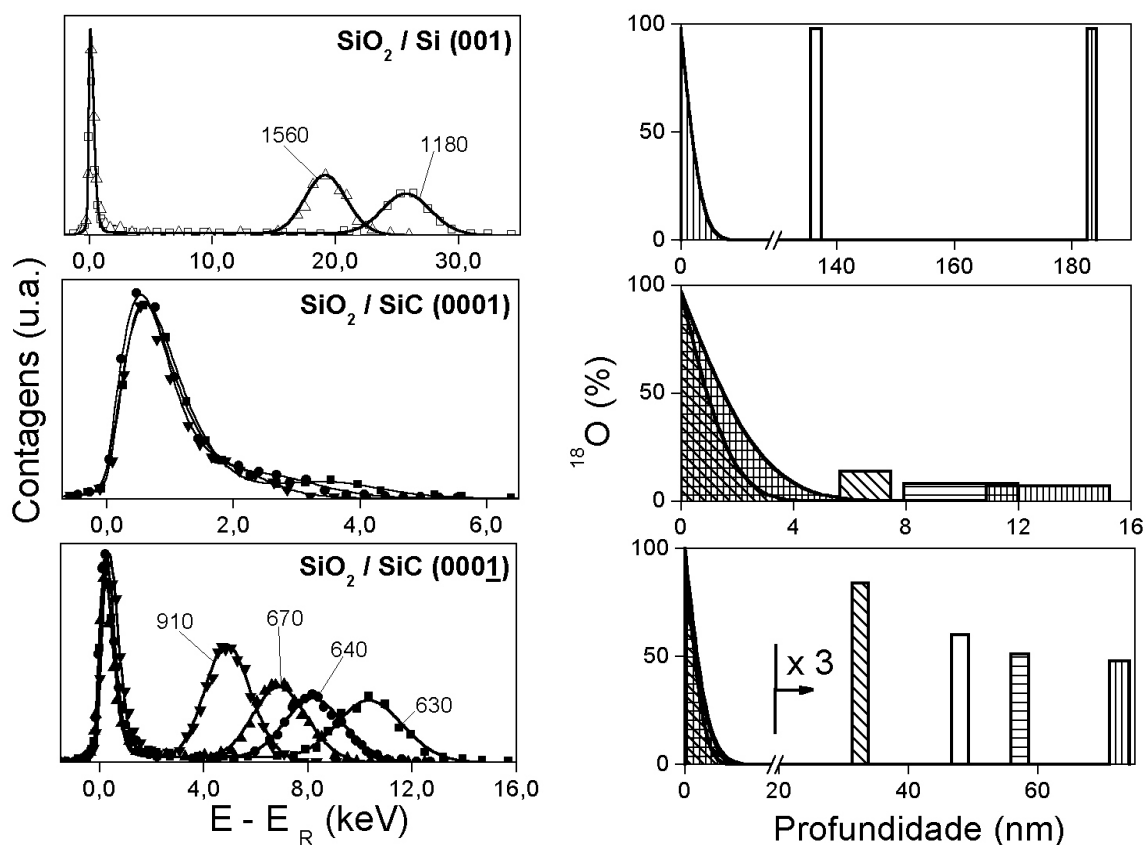


Figura 5.4 - Curvas de excitação (lado esquerdo) da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  em torno da ressonância de 151 keV do segundo conjunto de amostras. Os pontos correspondem aos dados experimentais e as linhas às curvas teóricas obtidas por simulação com o programa SPACES [29], supondo os perfis de  $^{18}\text{O}$  mostrados no lado direito da figura. u.a. corresponde a unidades arbitrárias. Os eixos verticais dos perfis de concentração correspondem a percentagem de  $^{18}\text{O}$ , sendo que 100 % corresponde a concentração de O no  $\text{SiO}_2$  estequiométrico. Os gráficos correspondem às análises das faces (001) do Si, (0001) do SiC e (0001) do SiC (de cima para baixo) respectivamente. Cada símbolo e cada padrão de hachura corresponde ao tempo de oxidação em  $^{16}\text{O}_2$  a que cada amostra foi submetida. Os tempos de oxidação em  $^{16}\text{O}_2$  das amostras de Si foram de 26 h ( $\triangle$ , sem hachura) e 45 h ( $\square$ , hachura vertical) enquanto que os das amostras de SiC foram de 16 h ( $\blacktriangledown$ , hachura diagonal), 26 h ( $\blacktriangle$ , sem hachura), 35 h ( $\bullet$ , hachura horizontal) e 45 h ( $\blacksquare$ , hachura vertical). As áreas dos picos de interface em cada curva de excitação são indicadas junto às mesmas. O ângulo entre o eixo de incidência dos íons e a normal à superfície da amostra foi fixo em  $30^\circ$ , exceto para as curvas de excitação relativas à SiC (0001), obtidas em um ângulo de  $60^\circ$ .

aproximadamente 34, 50, 59 e 75 nm, para a face (0001), e 7, 12 e 15 nm, para a face (0001), enquanto que sobre Si (001) esses valores são de 138 e 184 nm. Esses valores estão em uma faixa de espessuras comparável aos do primeiro conjunto.

A análise dos perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  nos óxidos preparados sobre Si indica a mesma tendência de resultados observados na Figura 5.3, corroborando a idéia de um processo limitado pela difusão da espécie oxidante. A percentagem de  $^{18}\text{O}$  fixa na região interfacial é igual ao enriquecimento isotópico do gás, enquanto que nas amostras de SiC ele é sempre menor. Além disso, a quantidade de  $^{18}\text{O}$  fixa na região interfacial das amostras de SiC varia com o tempo de oxidação em  $^{16}\text{O}_2$ , indicando diferentes taxas de reação nessa região. Esse resultado é observável em ambas as faces do SiC. Na face (0001), onde há uma maior resolução em profundidade da técnica na região interfacial, observa-se a mudança dos perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  ao aumentar-se a espessura do  $\text{Si}^{16}\text{O}_2$ . Na face (0001), onde a resolução em profundidade é prejudicada pela maior espessura do filme (Seção 3.3), pode-se comparar as áreas dos picos de interface nas respectivas curvas de excitação: quanto maior o tempo de oxidação em  $^{16}\text{O}_2$ , menor a quantidade de  $^{18}\text{O}$  incorporada na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ .

Resumindo os resultados obtidos a partir dos dois conjuntos de amostras, foi possível distinguir as etapas limitantes do processo de crescimento térmico de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre Si e sobre SiC nas espessuras de interesse na atual tecnologia do SiC (> 30 nm). Enquanto que no caso do Si a difusão da espécie oxidante é a etapa limitante, a reação dessa espécie limita o crescimento de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC. Foi também constatado que a taxa de reação na região interfacial  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  é alterada ao longo do crescimento do filme de  $\text{SiO}_2$ . Esse fato pode ser a possível causa das discrepâncias observadas em resultados de cinética de oxidação e caracterização elétrica de estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  relatados na literatura. Assim, óxidos de uma mesma espessura obtidos por diferentes processos de oxidação térmica deverão originar diferentes características da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , ao contrário do que acontece no caso de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre Si, complicando o controle do processo de oxidação no caso do SiC. Os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  na superfície dos filmes de óxido e no volume dos mesmos são praticamente idênticos nas amostras de Si e SiC,

indicando a similaridade dos óxidos nessas regiões. Já na região da interface SiO<sub>2</sub>/semicondutor, os perfis de concentração são similares na forma (retangulares) mas diferem na área e na máxima concentração de <sup>18</sup>O incorporada, evidenciando, no caso do SiC, uma menor taxa de reação e uma zona reativa mais espessa. Os resultados obtidos nesse estudo encontram-se nas publicações relacionadas no Apêndice I.

## 6 OXIDAÇÃO TÉRMICA DE SiC IRRADIADO COM ÍONS

### 6.1 Introdução

Além dos problemas relacionados às características elétricas da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , uma outra barreira à utilização do SiC em dispositivos de potência é sua lenta taxa de oxidação. Na Figura 6.1, é feita uma comparação entre cinéticas de oxidação térmica obtidas por diferentes autores dos diferentes materiais. As espessuras dos óxidos obtidos através da oxidação da face (0001) de um cristal de 6H-SiC são cerca de uma ordem de grandeza menores que as obtidas na oxidação térmica do Si para um determinado tempo de oxidação. Assim, são necessários tempos de oxidações longos e/ou temperaturas de oxidação elevadas para a obtenção de um filme de  $\text{SiO}_2$  com a espessura requerida.

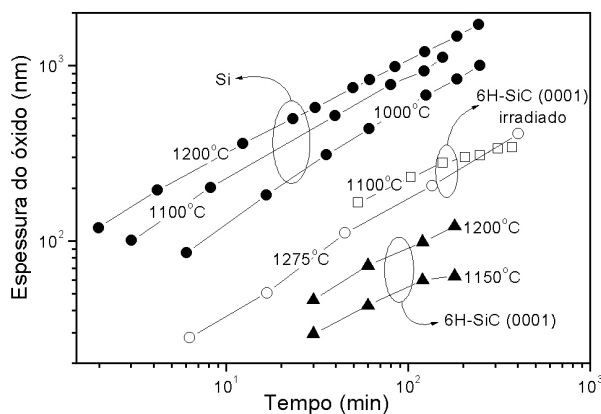


Figura 6.1 – Curvas de cinética de oxidação térmica de Si (●), 6H-SiC (0001) (▲) e do mesmo cristal de SiC após irradiação iônica (□ e ○). Os dados foram retirados da literatura [48,56-58].

Por isso, foram investigadas diferentes formas de se acelerar a taxa de oxidação térmica do SiC. Riehl-Chudoba *et al.* [45] investigaram a oxidação da superfície de cristais de  $\beta\text{-SiC}$  (100) modificadas pela deposição de uma monocamada de Rb. A incorporação de O nessas superfícies foi quatro ordens de grandeza maior do que a incorporação observada em superfícies limpas de  $\beta\text{-SiC}$  (100). Além do aumento da taxa de



oxidação, também foi possível remover completamente a monocamada de Rb após um tratamento térmico da amostra em temperaturas inferiores a 780 °C. Apesar dos excelentes resultados obtidos, essa técnica só pode ser utilizada para o crescimento de filmes muito finos (alguns nanômetros) enquanto que para a utilização em dispositivos, filmes mais espessos são necessários.

Em uma outra tentativa de se acelerar a oxidação do SiC, vários autores irradiaram o substrato de SiC com íons antes do processo de oxidação [55-57]. Estudos da cinética de oxidação desses substratos mostraram que a camada bombardeada oxida mais rapidamente do que o SiC monocristalino sem irradiação (veja curvas na Figura 6.1). Isso permite, além da obtenção de filmes mais espessos em tempos menores, realizar as oxidações em temperaturas mais baixas. A maior taxa de oxidação do SiC amorfo, criado pela irradiação iônica, deve ser originada pela formação de defeitos na estrutura cristalina do SiC que resulta em um maior número maior de sítios reativos para o oxigênio [58]. Apesar da taxa de oxidação acelerada, os filmes de SiO<sub>2</sub> obtidos através desse método apresentaram características elétricas inferiores em comparação aos crescidos sobre um substrato de SiC não irradiado [58]. A origem de tal degradação está ligada a danos remanescentes do processo de irradiação e/ou a características da estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC originadas por esse processo.

No presente estudo, são investigadas características de estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC preparadas através da oxidação de substratos de SiC submetidos à irradiação iônica. Foram preparadas diferentes amostras, as quais representam diferentes estágios do processo de oxidação da camada de SiC bombardeado. Esses resultados são comparados com os de uma amostra em que o filme de SiO<sub>2</sub> foi crescido sobre um substrato sem irradiação. Assim, é possível observar modificações nessa estrutura oriundas da irradiação iônica e propor possíveis alterações no processo de preparação das amostras, a fim de se obter filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC de forma mais rápida e com boas propriedades elétricas.

## 6.2 Procedimento Experimental

Lâminas de 6H-SiC polidas na face Si, dopadas com Nitrogênio ( $0.075 \Omega \cdot \text{cm}$ ), fornecidas pela empresa CREE Inc., foram inicialmente limpas pelo método RCA [43]. Logo após, foi realizado um ataque químico com uma solução de 5 % de HF em etanol seguido por um enxágüe em etanol, a fim de se remover o óxido nativo presente na superfície da lâmina. Imediatamente após o processo de limpeza, as amostras foram introduzidas na câmara de implantação, que foi então bombeada até uma pressão de base de  $5 \times 10^{-7}$  mbar, mantida durante o experimento. As irradiações foram realizadas no implantador de íons de 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. Foi utilizado um feixe de íons de  $\text{Ar}^+$  de 170 keV. A fluência de íons implantados foi de  $1.1 \times 10^{15}$  átomos. $\text{cm}^{-2}$  e a corrente média do feixe de íons foi de aproximadamente  $500 \text{ nA/cm}^2$ .

As amostras foram oxidadas no forno de fluxo de gases do Laboratório de Traçadores Isotópicos do IQ-UFRGS descrito no Capítulo 2. A temperatura de oxidação foi de  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  e o gás utilizado foi  $\text{N}_2$  borbulhado em água deionizada mantida a uma temperatura de  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quatro tipos de amostras foram preparados. As amostras designadas por N360 eram substratos de SiC não irradiados, oxidados por 360 min. As amostras I60, I150 e I720 eram substratos de SiC irradiados que posteriormente foram oxidados por 60, 150 e 720 min respectivamente.

A espessura dos filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos nos diferentes tipos de amostra foi determinada utilizando-se a técnica de espectrometria de retroespalhamento Rutherford na qual alinhou-se o feixe de íons incidentes com o eixo (0001) do substrato cristalino (c-RBS) como descrito na Seção 3.2. Além da determinação da espessura dos óxidos, a técnica de c-RBS foi utilizada para a investigação da estrutura cristalina do substrato de SiC abaixo do filme de óxido e na determinação da espessura da camada de SiC amorfizada pela irradiação iônica, como será explicado adiante.

A rugosidade da superfície dos óxidos foi determinada por microscopia de força atômica (AFM) realizada no microscópio Digital Instruments Nanoscope IIIa do Laboratório de Magnetismo do IF-UFRGS no modo de contato intermitente (ver Seção 3.3). Além disso,

também foram determinadas a rugosidade das interfaces  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Para tanto, foram realizadas novas medidas de AFM após a remoção do óxido com uma solução aquosa de HF (8:2  $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}$  (50 %)). Isso é possível já que essa solução dissolve apenas a camada de óxido deixando exposto o substrato de SiC.

O ambiente químico dos átomos de Si foi investigado em função da profundidade nas amostras N360, I150 e I720 pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS). Como essa técnica é sensível somente aos primeiros nanômetros da amostra junto à superfície, o óxido foi progressivamente dissolvido com uma solução de HF (50:1  $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}$  (50%)) cuja taxa de remoção é de 1 Å/s [19]. Cada etapa de dissolução era finalizada com a imersão da amostra em água deionizada. Assim, foi possível observar mudanças no ambiente químico do Si desde a superfície da camada de  $\text{SiO}_2$  até o substrato de SiC, realizando medidas de XPS após cada etapa de dissolução. Os espectros de XPS foram obtidos utilizando-se a radiação proveniente de um ânodo de Mg bombardeado com elétrons. A radiação resultante, correspondente à linha  $K\alpha$  do Mg, possui um energia de 1253,6 eV. O ângulo entre a normal a superfície da amostra e o eixo de detecção foi fixo em  $45^\circ$  em todas as medidas. A energia de ligação dos fotoelétrons Au  $4f_{7/2}$  (83,8 eV), produzidos em uma folha de ouro que cobria parte da amostra, foi utilizada como referência. A energia de passagem do analisador eletrostático de energia dos elétrons foi fixa em 10 eV em todas as medidas. A seqüência de dissolução e análise foi repetida até que nenhuma mudança fosse observada na região do Si 2p do espectro de fotoelétrons.

### 6.3 Resultados, Discussão e Conclusões Parciais

Na Tabela 6.1, são mostradas as espessuras dos filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos sobre SiC nos diferentes tipos de amostra. Esses valores foram determinados pela técnica de c-RBS como descrito na seção anterior. Comparando as espessuras de  $\text{SiO}_2$  crescidos sobre as amostras previamente irradiadas com a do óxido crescido sobre o substrato sem

irradiação, observa-se o aumento na taxa de crescimento do filme de SiO<sub>2</sub> devido à irradiação iônica.

Tabela 6.1 - Espessura dos filmes de óxido de silício crescidos nas diferentes amostras e percentual da camada amorfizada consumida na oxidação. As rugosidades das interfaces SiO<sub>2</sub>/SiC de cada amostra (determinadas por AFM após a remoção do filme de óxido) também são listadas.

<b>Amostra</b>	<b>Submetida à Irradiação</b>	<b>Tempo de Oxidação (min)</b>	<b>Espessura de SiO<sub>2</sub> (nm)</b>	<b>Consumo da camada amorfizada (%)</b>	<b>Rugosidade da interface SiO<sub>2</sub>/SiC (nm)</b>
<b>3.3.5 N360</b>	Não	360	25	-	0,76
<b>I60</b>	Sim	60	48	15	3,6
<b>I150</b>	Sim	150	160	45	7,2
<b>I720</b>	Sim	720	307	100	1,4

Determinadas as espessuras dos óxidos que foram crescidos, investigou-se qual era o dano remanescente, oriundo da irradiação do substrato. Para tanto, a camada de óxido das amostras foi removida quimicamente como descrito anteriormente. Logo após, espectros de c-RBS foram coletados alinhando-se o feixe de He<sup>+</sup> incidente com a direção (0001) do cristal de SiC exposto. Além dos espectros das amostras I60, I150, I720 e N360 após a remoção do óxido, também foram coletados espectros de um monocristal de SiC (em direções canalizada e aleatória) e do mesmo cristal logo após a irradiação iônica. Caso o substrato de SiC abaixo do filme de SiO<sub>2</sub> fosse perfeitamente cristalino em todas as amostras, os espectros de c-RBS dos substratos expostos seriam similares ao obtido para o monocristal de SiC: um pico correspondente aos átomos de Si junto a superfície da amostra (pico de superfície) seguido de um platô com baixo número de contagens (veja Figura 6.2). Esse tipo de espectro foi obtido na análise das amostras N360 e I720, evidenciando a estrutura monocristalina do SiC abaixo do filme dielétrico nesses casos. Já nos espectros

das amostras I60 e I150, junto à energia correspondente à superfície das mesmas, observaram-se patamares com número de contagens elevados, similares ao observado no espectro da amostra de SiC logo após a irradiação. Esses resultados comprovaram que, nessas duas amostras, os danos causados pela irradiação iônica não foram totalmente removidos pela etapa de oxidação. As diferentes larguras dos patamares são resultado dos diferentes tempos de oxidação a que cada uma das amostras foi submetida.

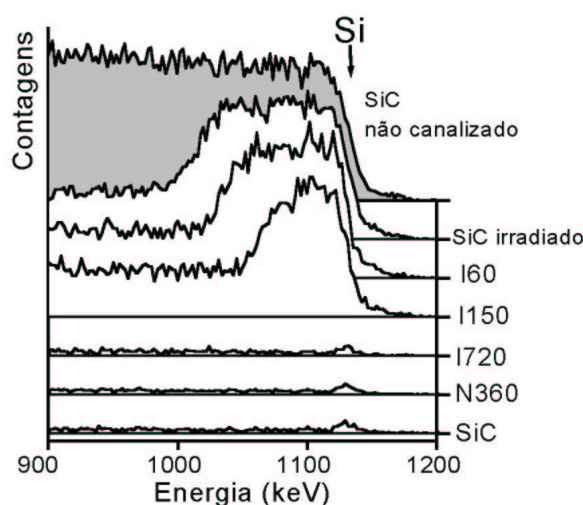


Figura 6.2– Espectros de RBS em geometria de canalização (espectros brancos) e fora dessa geometria (espectro cinza) das amostras N360, I60, I150 e I720, após a remoção do filme de  $\text{SiO}_2$  com solução de HF. Espectros de um monocristal de SiC antes e após sua irradiação iônica também são mostrados. A seta vertical indica a posição em energia de íons espalhados por átomos de Si na superfície da amostra.

A percentagem da camada amorfa consumida em cada amostra foi obtida através da determinação das quantidades de Si presentes nessa camada e no filme de  $\text{SiO}_2$ . A quantidade de Si presente na camada amorfizada pela irradiação iônica foi obtida através da simulação com o programa RUMP [59] do espectro de c-RBS da amostra de SiC logo após a irradiação (veja Figura 6.3 superior). Nesse programa, gera-se um espectro teórico o qual é comparado com os dados experimentais. Os dados fornecidos ao programa são sobre o material analisado (estequiometria, densidade superficial) e sobre o esquema experimental utilizado (íon incidente, energia, geometria de detecção, etc...). Já as quantidades de Si presentes na forma de  $\text{SiO}_2$  foram calculadas a partir das quantidades de O em cada filme (determinadas por c-RBS), supondo-se que os filmes de  $\text{SiO}_2$  eram

estequiométricos. Os resultados obtidos (Tabela 6.1) demonstraram que diferentes frações da camada amorfa foram oxidadas, sendo que o tempo de oxidação mais longo consumiu toda a camada. Esses resultados corroboram a observação de danos remanescentes nas amostras I60 e I150 mostrados nos espectros de c-RBS da Figura 6.2.

A comparação dos espectros experimentais com suas respectivas simulações teóricas (obtidas pelo programa RUMP) evidenciaram ainda um outro fenômeno que ocorre na oxidação de SiC submetido à irradiação iônica. Na Figura 6.3, são mostrados os mesmos espectros da Figura 6.2 (referentes às amostras como irradiada e I150) juntamente aos respectivos espectros teóricos.

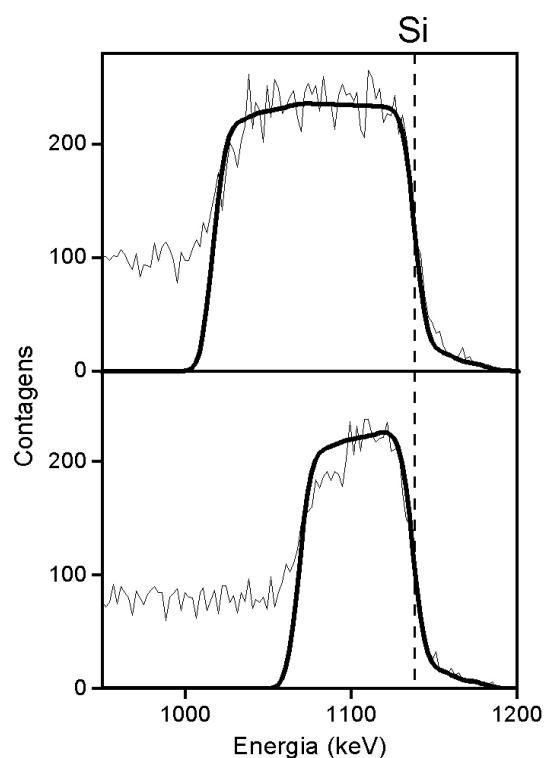


Figura 6.3 – Espectros de RBS em geometria de canalização (linhas finas) de uma amostra de SiC após irradiação iônica (superior) e da amostra I150 (inferior). As linhas grossas correspondem à simulação desses espectros utilizando o programa RUMP [59]. A linha vertical pontilhada indica a posição em energia de íons espalhados por átomos de Si na superfície da amostra.

No caso da amostra irradiada, a simulação teórica reproduz o comportamento dos dados experimentais. Já no caso da amostra I150, há uma região no espectro

experimental com menor número de contagens em relação ao espectro teórico na faixa de energia correspondente a interface substrato cristalino/camada amorfa. Isso é resultado de um efeito de canalização mais pronunciado nessa região, originado pela recristalização da camada amorfa durante a oxidação. Esse efeito de recristalização já tinha sido observado por Nipoti *et al.* [60], que também estudaram a oxidação térmica de SiC do politipo 6H irradiado com íons. Utilizando técnicas de difração de elétrons e microscopia eletrônica de transmissão, eles observaram que a parte da camada amorfa que não é consumida pela oxidação é composta por três diferentes camadas de SiC: junto ao substrato monocristalino forma-se uma camada epitaxial desse material, logo acima, uma camada de SiC policristalino do politipo 3C e, logo abaixo do filme de SiO<sub>2</sub>, uma fase composta por grãos de SiC do politipo 3C e 6H (veja Figura 6.4). Além disso, imagens de microscopia eletrônica de transmissão de uma seção da estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC evidenciaram que tanto a superfície do filme de SiO<sub>2</sub> quanto a interface SiO<sub>2</sub>/SiC eram rugosas.

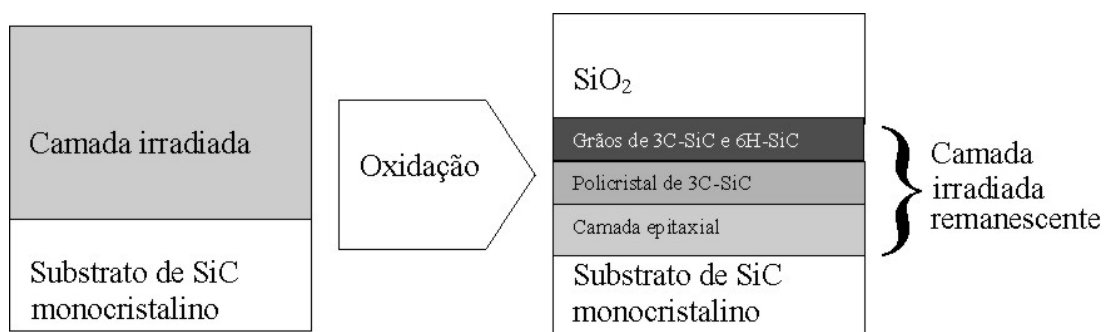


Figura 6.4 – Esquema da estrutura observada por Nipoti *et al.* [60] resultante da oxidação térmica de SiC irradiado com íons.

Frente a esses resultados, foram investigadas a morfologia da superfície do filme de SiO<sub>2</sub> e da interface SiO<sub>2</sub>/SiC utilizando a técnica de microscopia de força atômica (AFM). No último caso, removeu-se o óxido quimicamente antes da análise por AFM como descrito na Seção 3.3. Na Figura 6.5, são mostradas as imagens obtidas, onde cada coluna corresponde a uma amostra diferente. Junto a cada imagem, está listada a rugosidade quadrática média (RMS) calculada. A amostra N360 possui as superfícies menos rugosas,

com valores de rugosidade muito próximos ao monocristal de SiC logo após sua limpeza (0,66 nm). As amostras I60 e I150 apresentam uma grande rugosidade superficial em comparação à amostra N360. A origem de tal rugosidade é atribuída a cristalização da camada amorfizada abaixo do filme de SiO<sub>2</sub>, o que resulta em uma frente de oxidação não uniforme, já que o material oxidado é uma fase policristalina de SiC.

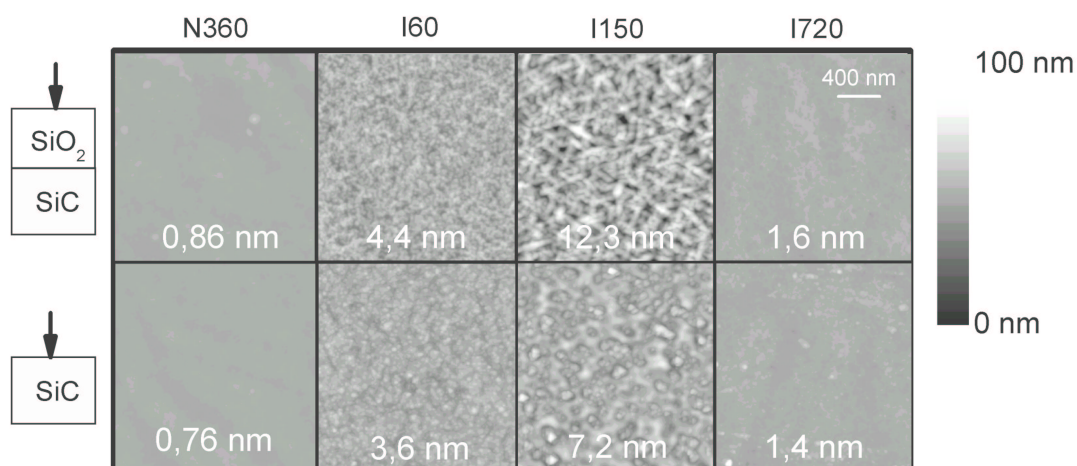


Figura 6.5 – Imagens de microscopia de força atômica (AFM) da superfície do filme de SiO<sub>2</sub> (imagens superiores) e do substrato de SiC após a dissolução da camada de SiO<sub>2</sub> (linha inferior) das amostras N360, I60, I150 e I720 (da esquerda para a direita). Os valores RMS da rugosidade das superfícies são listados junto às respectivas imagens.

Como a cristalização evolui paralelamente à oxidação, um tempo de oxidação mais longo corresponde a um maior grau de cristalização. Assim, as rugosidades observadas na amostra I150 foram maiores que as da amostra I60. Já no caso da amostra I720, foi observada uma grande diminuição da rugosidade, com valores próximos ao da amostra N360, que não foi submetida à irradiação iônica antes de sua oxidação. Esse desvio na tendência de aumento da rugosidade é resultado da completa oxidação da camada bombardeada. Assim, os grãos do policristal formado são completamente oxidados, diminuindo os valores de rugosidade observados. Após essa etapa, dá-se início à oxidação de um monocristal, a qual não deve aumentar a rugosidade do filme de SiO<sub>2</sub>.



Outra investigação realizada foi a do ambiente químico dos átomos de Si no filme de SiO<sub>2</sub> e no substrato de SiC logo abaixo do filme dielétrico. Para tanto, foram analisados espectros XPS das amostras após sucessivas dissoluções do filme de SiO<sub>2</sub>. Devido à complexidade na interpretação dos espectros, foi adotada uma rotina de ajuste de componentes aos mesmos. Primeiramente foi extraído um fundo do tipo Shirley [44] de todas as regiões dos espectros estudadas. Logo após, nas regiões correspondentes a Si 2p, foram ajustadas componentes com larguras e formas fixas para os diferentes compostos de Si: uma componente relacionada a SiO<sub>2</sub> (Si<sup>OX</sup>) (FWHM = 1,5 eV, 80 % Gaussiana + 20 % Lorentziana) e outra a SiC (Si<sup>SiC</sup>) (FWHM = 1,7 eV, 80 % Gaussiana + 20 % Lorentziana). Esses valores foram obtidos de espectros coletados de uma amostra de SiC virgem e de um filme espesso de SiO<sub>2</sub> crescido termicamente sobre SiC. As distâncias em energia entre as diferentes componentes também foram fixas. Primeiramente, utilizaram-se os seguintes valores: i) 2,7 eV de separação entre as componentes Si<sup>OX</sup> e Si<sup>SiC</sup> e ii) 429,5 eV entre as componentes relacionadas a SiO<sub>2</sub> nas regiões Si 2p e O 1s (Si<sup>OX</sup> e O<sup>OX</sup>). Esse esquema de ajuste foi utilizado para os espectros das amostras N360, I150 e I720, que foram submetidas à dissolução passo a passo das respectivas camadas de SiO<sub>2</sub>.

No caso das amostras I720 e N360, não foram necessárias componentes adicionais no processo de ajuste, mas a separação em energia entre as componentes Si<sup>OX</sup> e Si<sup>SiC</sup> teve que ser modificada ao longo do processo de dissolução do filme de SiO<sub>2</sub>. Já para a amostra I150, as modificações foram mais pronunciadas. Na Figura 6.6, são mostradas as regiões Si 2p e O 1s do espectro XPS da amostra I150, coletado após várias etapas de dissolução química, totalizando 1700 s de ataque químico. Após esse tempo de dissolução, a região interfacial SiO<sub>2</sub>/SiC ficou exposta à análise de XPS. Além das duas componentes (Si<sup>OX</sup> e Si<sup>SiC</sup>) já utilizadas no processo de ajuste da região Si 2p, foi preciso uma componente adicional, cuja energia de ligação é intermediária às duas componentes já existentes. Essa nova componente (Si<sup>OC</sup>) foi atribuída à formação de oxicarbeto de Si (SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). Esses compostos foram observados em outros estudos [38,61] na região interfacial formada entre filmes de SiO<sub>2</sub> termicamente crescidos sobre substratos de SiC monocristalinos. Inclusive na presente tese, no estudo dos estágios iniciais de oxidação térmica do SiC (Capítulo 4),

esses compostos também foram observados. Já no caso da região do O 1s, a principal contribuição observada é relativa a uma componente centrada em 534,5 eV, atribuída a O no SiO<sub>2</sub> (O<sup>OX</sup>). Sendo assim, diferentes modificações nos parâmetros inicialmente propostos foram realizadas a fim de se obter um bom ajuste dos dados experimentais. Essas modificações serão analisadas em mais detalhe a seguir. Cabe ressaltar que, em todos os ajustes, a distância em energia das componentes Si<sup>OX</sup> e O<sup>OX</sup> foi mantida.

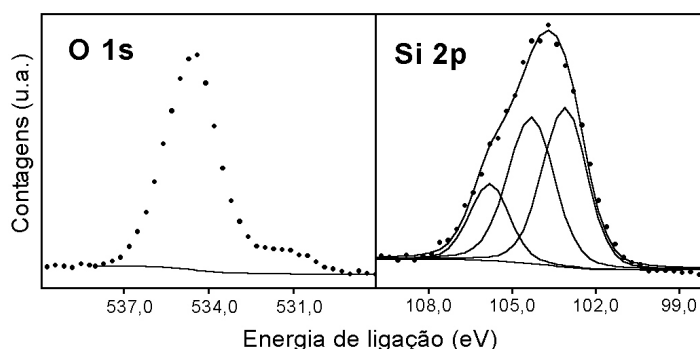


Figura 6.6 – Regiões do O 1s e Si 2p do espectro XPS da amostra I150 após 1700 s de ataque químico em solução de HF. Os pontos representam os dados experimentais enquanto que as curvas correspondem às componentes utilizadas no processo de ajuste, ao fundo Shirley e à sua soma. u.a. corresponde a unidades arbitrárias.

Na Figura 6.7, são mostradas as regiões do Si 2p de espectros XPS coletados das amostras I150, I720 e N360 após um ataque químico em uma solução de HF por 1 min. Após essa etapa, a camada de óxido deveria ser completamente removida e os sinais XPS da região correspondente ao Si 2p deveriam ser oriundos exclusivamente do substrato de SiC. Apesar disso, foram observadas componentes em torno de 104 eV, relacionadas a Si na forma de SiO<sub>2</sub>. Isso é resultado da exposição ao ar das amostras entre a sua retirada da solução de HF e sua colocação na câmara de análise, promovendo a oxidação da superfície da mesma. As diferentes intensidades da componente Si<sup>OX</sup> nas três amostras é resultado dos diferentes tempos de exposição ao ar a que cada uma foi submetida. Na amostra I150, além das componentes Si<sup>OX</sup> e Si<sup>SiC</sup>, observou-se ainda a contribuição da componente Si<sup>OC</sup>. A razão para o aparecimento de tal componente foi atribuído à rugosidade da interface

SiO<sub>2</sub>/SiC e será discutido em mais detalhe posteriormente. Comparando-se os valores de energia de ligação das componentes Si<sup>SiC</sup> na Figura 6.7, observa-se que esses valores são diferentes em cada amostra. Outros autores [62] também observaram esse efeito ao investigar superfícies de amostras de SiC submetidas a diferentes tipos de oxidações sacrificiais, na qual oxida-se o substrato semiconductor e posteriormente remove-se a camada de óxido formado. Eles atribuíram essa mudança à modificação tanto na densidade de estados na superfície do cristal como na posição desses estados na banda proibida do semiconductor. Dessa forma, a mudança no valor de energia de ligação da componente Si<sup>SiC</sup> deve ser atribuída a alterações eletrônicas do substrato de SiC logo abaixo do filme de SiO<sub>2</sub>. Além disso, a mudança no valor de energia de ligação depende de qual percentagem da camada bombardeada foi consumida: quanto maior a percentagem oxidada, mais próximo ao valor do monocristal de SiC está o valor de energia de ligação da componente Si<sup>SiC</sup>.

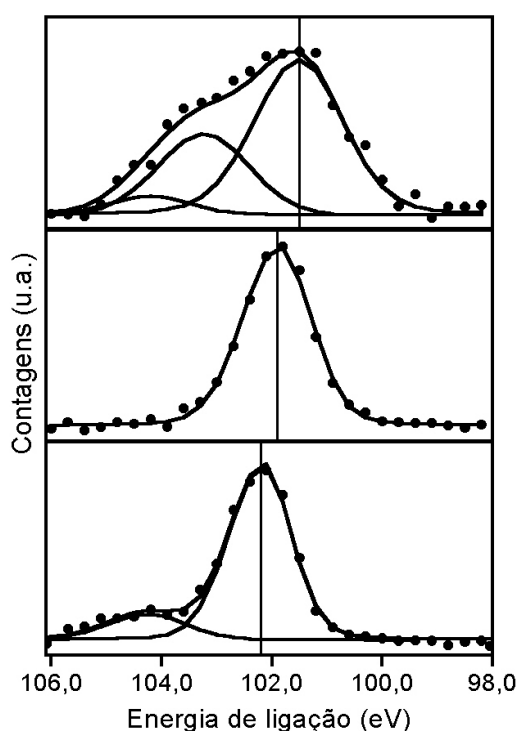


Figura 6.7 – Regiões do Si 2p dos espectros XPS das amostras I150 (superior), I720 (central) e N360 (inferior) após imersão em solução de HF. Os pontos representam os dados experimentais enquanto que as curvas correspondem às componentes utilizadas no processo de ajuste e à sua soma. Uma linha de fundo do tipo Shirley foi subtraída de cada região. As linhas verticais correspondem à energia de ligação da componente Si<sup>SiC</sup> em cada amostra. u.a. corresponde a unidades arbitrárias.

Na Figura 6.8, os valores de energia de ligação da componente  $\text{Si}^{\text{OX}}$  das amostras N360, I150 e I720 são mostrados em função da espessura do filme de óxido após sucessivas dissoluções em solução de HF como descrito na seção anterior. As curvas resultantes foram alinhadas pelo ponto que corresponde aproximadamente à interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . O eixo horizontal do gráfico, que corresponde à espessura do filme de  $\text{SiO}_2$  remanescente, foi obtido supondo-se uma taxa de dissolução constante do filme de  $\text{SiO}_2$ . Isso é uma aproximação, já que a taxa de remoção da solução de HF deve ser alterada principalmente em uma região próxima à interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Mesmo assim, os erros oriundos dessa aproximação não influem nas conclusões finais. A variação da energia de ligação da componente  $\text{Si}^{\text{OX}}$  não pode ser atribuída à formação de diferentes compostos de Si, uma vez que nesse caso, não se manteriam constantes as distâncias em energia entre as componentes  $\text{Si}^{\text{OX}}$  e  $\text{O}^{\text{OX}}$ , como observado. Todas as curvas da Figura 6.8 apresentaram o mesmo comportamento: os valores de energia de ligação diminuem quanto mais fino é o filme de  $\text{SiO}_2$  remanescente. Além disso, os valores correspondentes à amostra I720 são sempre maiores que o da amostra I150 para uma mesma espessura de  $\text{SiO}_2$ . Perto da superfície do filme de  $\text{SiO}_2$ , a amostra I720 possui valores de energia de ligação similares aos observados na mesma região da amostra N360.

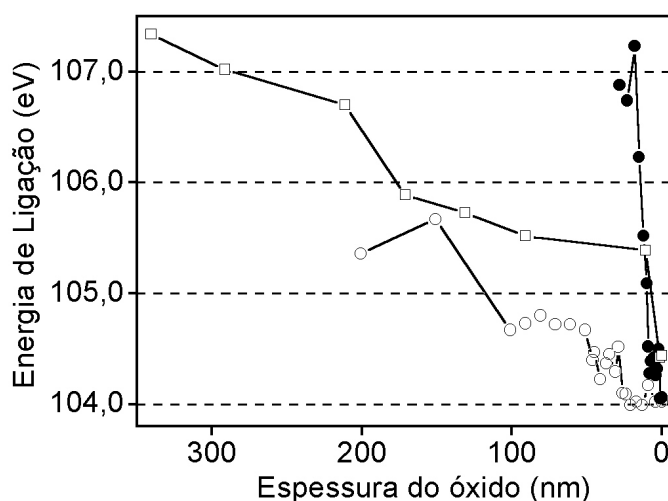


Figura 6.8 – Energia de ligação da componente  $\text{Si}^{\text{OX}}$  em função da espessura de  $\text{SiO}_2$  remanescente após sucessivos ataques químicos em solução de HF das amostras N360 (●), I720 (□) e I150 (○). A escala em profundidade foi obtida supondo-se uma taxa de dissolução fixa da solução de HF.

Diferenças entre óxidos crescidos termicamente sobre Si e sobre SiC já foram estudados por outros autores [40,63], os quais atribuíram diferentes valores de energia de ligação da componente  $\text{Si}^{\text{OX}}$  de óxidos crescidos sobre Si e sobre SiC a diferenças estruturais associadas com a formação do filme dielétrico: filmes de  $\text{SiO}_2$  crescidos termicamente sobre SiC (menores energias de ligação da componente  $\text{Si}^{\text{OX}}$ ) estão submetidos a tensões menores do que os crescidos sobre Si (maiores energias de ligação da componente  $\text{Si}^{\text{OX}}$ ). Os resultados da Figura 6.8 podem ser interpretados dessa mesma forma, associando diferentes valores da energia de ligação da componente  $\text{Si}^{\text{OX}}$  a diferentes níveis de tensões a que os filmes de  $\text{SiO}_2$  estão submetidos. Assim, o óxido da amostra I150 é o menos tensionado já que os valores de energia de ligação correspondentes a essa amostra são os menores. Esse resultado era esperado, uma vez que a oxidação de um substrato com um grau de desordem maior deve gerar tensões menores sobre o filme de óxido do que um substrato cristalino. As diferenças observadas nas tensões são resultado dos diferentes graus de cristalinidade alcançados pelas camadas amorfizadas das amostras I150 e I720. No caso da amostra I720, toda a camada amorfizada foi consumida, resultando em um filme de óxido sobre um substrato monocristalino. Assim, as tensões resultantes nessa amostra deveriam ser similares à da amostra N360, como foi observado.

Analisadas as variações de posição em energia das componentes da região do Si 2p, foram investigadas as variações de área de cada uma dessas componentes. Para tanto, utilizou-se a rotina de ajuste acima descrita para as regiões do Si 2p dos espectros XPS coletados após cada etapa de dissolução dos filmes de  $\text{SiO}_2$  das amostras N360, I150 e I720. A área obtida para cada componente foi normalizada pela área total da região do Si 2p. Os valores obtidos são mostrados na Figura 6.9 em função do tempo de dissolução total acumulado. Os dados relativos a amostra I720 não são mostrados pois são muito similares aos obtidos para a amostra N360. O eixo horizontal dos gráficos pode ser convertido em uma escala aproximada de profundidade pelo método utilizado na Figura 6.8.

O perfil composicional obtido para a amostra N360 apresenta resultados esperados: desde a superfície da amostra até uma certa profundidade observa-se a contribuição exclusiva da componente  $\text{Si}^{\text{OX}}$ , que a partir desse ponto decresce até um certo

valor devido à crescente contribuição do sinal do substrato abaixo do óxido. O menor valor observado para a componente  $\text{Si}^{\text{OX}}$  corresponde ao óxido nativo formado durante a exposição da amostra ao ar entre análises sucessivas.

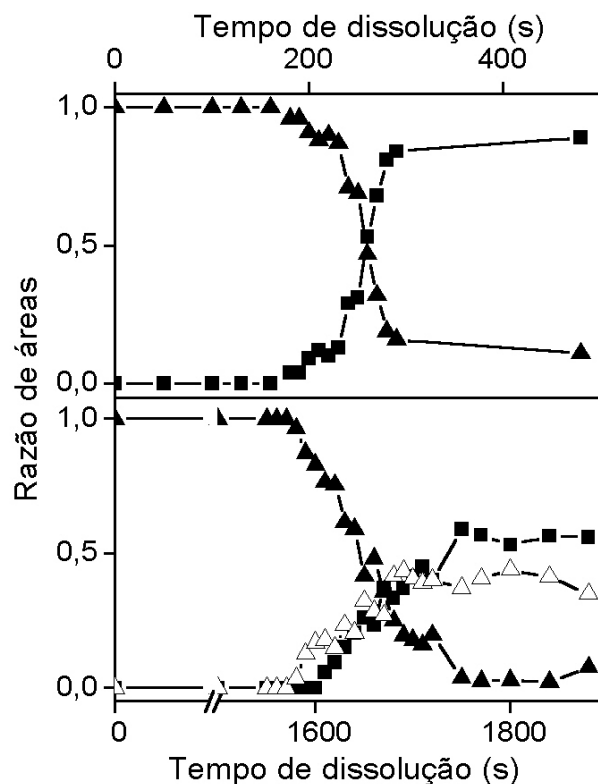


Figura 6.9 – Resultados do processo de ajuste de componentes às regiões do Si 2p dos espectros de XPS das amostras N360 (superior) e I150 (inferior). Os eixos horizontais correspondem ao tempo de dissolução total a que cada amostra foi submetida. Os eixos verticais correspondem à razão entre a área da componente em questão e a área de toda a região do Si 2p. As componentes utilizadas foram atribuídas a  $\text{SiO}_2$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{SiC}$  ( $\blacksquare$ ) e  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  ( $\triangle$ ).

Em ambas as amostras há uma região de transição, onde a contribuição das diversas componentes para a região do Si 2p varia. Essa região, correspondente a uma faixa de tempos de dissolução, é limitada pelo comportamento aproximadamente constante das componentes. A largura dessa região no caso da amostra N360 é de aproximadamente 10 nm (Figura 6.9 superior). Esse valor é maior do que a largura real da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , resultado de possíveis variações na taxa de dissolução do filme de óxido e da profundidade

de análise da técnica XPS (~ 6 nm). A amostra I150 apresenta uma região de transição mais larga (~ 18 nm) na qual, além das componentes  $\text{Si}^{\text{OX}}$  e  $\text{Si}^{\text{SiC}}$ , observa-se a contribuição adicional de compostos  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ . A largura real dessa região de transição é certamente menor que 18 nm, mas, ainda assim, esse valor é maior que o da amostra N360. A causa de tal diferença é oriunda, provavelmente, da rugosidade da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  observada por AFM. Se esse for o caso, os fotoelétrons detectados provêm de regiões da amostra com diferentes distâncias relativas a interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , gerando um espectro final que é a média de regiões mais ou menos próximas à interface. Além do alargamento da região de transição, a rugosidade também deve ser responsável pelo aparecimento da componente  $\text{Si}^{\text{OC}}$ . Essa componente foi observada no estudo dos estágios iniciais de oxidação térmica do SiC (Capítulo 4). Naquele estudo, sinais claros da componente  $\text{Si}^{\text{OC}}$  só foram observados utilizando-se ângulos de detecção que privilegiassem a sensibilidade da técnica à superfície da amostra. No presente estudo, a rugosidade da interface deve ter sido responsável pela amplificação do sinal da componente  $\text{Si}^{\text{OC}}$ , já que há um aumento da área analisada correspondente a região da interface.

Resumindo os resultados obtidos na presente investigação, foram observadas várias diferenças entre óxidos crescidos termicamente sobre SiC previamente irradiado ou não com íons. A principal diferença é a taxa de crescimento do filme dielétrico, que é muito maior no caso do substrato irradiado. Além da taxa de crescimento do filme de  $\text{SiO}_2$ , também foram investigadas algumas características da estrutura formada que poderiam ser modificadas pela irradiação e afetar as propriedades elétricas da mesma. A rugosidade, tanto da superfície do óxido quanto da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , foi maior no caso dos substratos submetidos à irradiação iônica. Análises de XPS evidenciaram diferenças estruturais e eletrônicas induzidas pela irradiação. Além das diferenças induzidas pela irradiação, outras diferenças foram observadas ao comparar amostras irradiadas e oxidadas por diferentes tempos. Diferentes estágios de recristalização foram atingidos pela camada amorfizada remanescente, que é consumida progressivamente ao longo da oxidação. O processo de recristalização dá origem à rugosidade observada na superfície do óxido e na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Quando toda camada amorfizada é consumida, a rugosidade decresce e o

material consumido passa a ser o monocristal. Assim, as propriedades elétricas da estrutura final devem depender da espessura da camada amorfizada remanescente. Alok *et al.* [58] caracterizaram eletricamente estruturas MOS (Metal-Óxido-Semicondutor) construídas sobre SiC irradiado, considerando essa forma de preparação inadequada para o crescimento de óxidos de porta. Apesar disso, nesse trabalho, somente parte da camada irradiada foi consumida (50 %), o que certamente influenciou os resultados de caracterização elétrica. Assim, os presentes resultados não excluem a irradiação iônica como ferramenta de processamento do SiC, mas evidenciam a necessidade do consumo total da camada irradiada para o crescimento de filmes dielétricos com as características elétricas requeridas. Os resultados obtidos nesse estudo encontram-se nas publicações relacionadas no Apêndice I.



## 7 OXINITRETAÇÃO DE ESTRUTURAS SiO<sub>2</sub>/SiC

### 7.1 Introdução

Apesar das vantagens da utilização de SiO<sub>2</sub> e SiC em dispositivos submetidos a condições extremas [64], as propriedades elétricas da estrutura MOS formada ainda não são satisfatórias, como comentado no Capítulo 1. Um dos principais problemas é a alta densidade de estados eletrônicos presentes na interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Dependendo do politipo utilizado, esses defeitos tornam-se mais ou menos prejudiciais. Isso acontece porque os defeitos estão localizados em uma faixa de energia fixa, acima do topo da banda de valência. Dessa forma, quanto maior o tamanho da banda proibida do semiconductor (desejável para aplicações envolvendo altas temperaturas), maior a quantidade de estados eletrônicos no interior da mesma, prejudicando o funcionamento do dispositivo (ver Figura 7.1) [64].

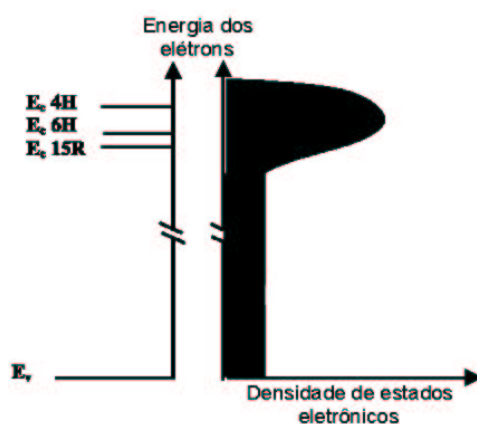


Figura 7.1 – À esquerda, diagrama das bandas de energia dos politipos 4H, 6H e 15R de cristais de SiC. O diagrama à direita representa a localização em energia dos estados eletrônicos presentes fisicamente na região interfacial SiO<sub>2</sub>/SiC. A região de maior concentração de estados eletrônicos situa-se a uma distância fixa em energia ao topo da banda de valência.

Isso explica a grande diferença entre a mobilidade dos elétrons no volume do semicondutor (mobilidade *bulk*) em relação à observada no canal de dispositivos MOSFET de 4H-SiC. Esse efeito torna-se menos pronunciado no caso dos outros politipos. Assim, para que se possa fazer uso das vantagens do politipo 4H (maior banda proibida e maior mobilidade eletrônica no volume do semicondutor), torna-se necessária a passivação de defeitos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC que geram os estados eletrônicos próximos a banda de condução.

Com o intuito de melhorar as propriedades elétricas de estruturas MOS de SiO<sub>2</sub> sobre 4H-SiC e também sobre outros politipos, essas estruturas têm sido submetidas a tratamentos térmicos em atmosferas nitretantes. Schörner *et al.* [65] obtiveram valores de mobilidade eletrônica em dispositivos MOSFET fabricados sobre 4H-SiC similares aos dispositivos fabricados sobre cristais de 6H-SiC, após nitretação em NO do óxido de porta do dispositivo do politipo 4H. Li *et al.* [66] submeteram filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos sobre 6H-SiC a tratamentos térmicos em NO e N<sub>2</sub>O. Os resultados de caracterização elétrica indicaram que o tratamento em NO reduziu a densidade de estados interfaciais, ao contrário do que acontece no caso das amostras tratadas em N<sub>2</sub>O, onde a densidade de estados aumentou em relação ao óxido sem nitretação.

As possíveis causas das melhorias observadas foram investigadas por diversos autores. Utilizando a técnica de espectroscopia de massa de íons secundários (secondary ion mass spectroscopy - SIMS), Tanner *et al.* [67] determinaram os perfis de concentração de C, O e N em filmes de SiO<sub>2</sub> termicamente crescidos sobre 4H-SiC e posteriormente nitretados em NO. Os resultados obtidos evidenciaram a incorporação de N na região interfacial SiO<sub>2</sub>/SiC e a formação de uma interface mais abrupta no caso das amostras nitretadas em comparação a amostras submetidas a um tratamento térmico em atmosfera de Ar. Outro efeito benéfico da nitretação foi observado por medidas de microscopia de força atômica (AFM) realizadas após a remoção do filme de SiO<sub>2</sub> com uma solução de HF. Assim, foi possível observar a rugosidade da interface SiO<sub>2</sub>/SiC e comparar os resultados de amostras submetidas ou não à nitretação. Os valores de rugosidade média obtidos de amostras tratadas em NO e de amostras tratadas em Ar foram de 1,2 e 13,6 Å, respectivamente. Filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos termicamente sobre SiC e posteriormente

tratados em atmosferas de Ar e NO também foram investigados pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) [68]. Nesse estudo, foi observada a formação de ligações Si≡N na interface SiO<sub>2</sub>/SiC das amostras nitretadas. Além disso, as quantidades de oxicarbeto de Si e de carbono na forma grafítica, junto à interface SiO<sub>2</sub>/SiC, eram menores nas amostras tratadas em NO. Esses compostos são relacionados a estados eletrônicos responsáveis pela deterioração das propriedades elétricas de estruturas MOS de SiC [38,41]. Assim, o tratamento térmico em NO tem um efeito de passivação de defeitos presentes nessa interface.

Outro efeito benéfico dos tratamentos em NO foi observado por Jamet *et al.* [69]. Lâminas de 4H-SiC (0001) foram primeiramente submetidas a um tratamento térmico em NO e, posteriormente, foram oxidadas em uma atmosfera de O<sub>2</sub>. Análises de SIMS mostraram que, após a etapa de oxidação, não havia nenhum traço de N remanescente próximo a interface SiO<sub>2</sub>/SiC, o que era esperado [50]. Mesmo assim, comparando os resultados de caracterização elétrica dessa amostra com uma outra preparada sem o tratamento prévio em NO, observou-se que a amostra nitretada apresentava características elétricas superiores. Essas características superiores não podem ser relacionadas à presença de ligações Si≡N junto à interface na estrutura final, uma vez que os resultados obtidos por SIMS mostraram a ausência de N na amostra após a oxidação. Apesar disso, havia ligações Si≡N antes da etapa de oxidação segundo análises de XPS. Assim, os autores relacionaram o primeiro tratamento térmico em NO com a redução da densidade inicial de sítios de nucleação de C, evitando a deterioração elétrica da interface SiO<sub>2</sub>/SiC devido à formação de aglomerados de C durante o tratamento em O<sub>2</sub>.

Apesar dos inúmeros estudos já realizados sobre a nitretação de filmes de SiO<sub>2</sub> sobre SiC, em nenhum deles foi determinada a quantidade de N que é incorporado nos diferentes tratamentos. Também não foram investigados os mecanismos pelos quais N é incorporado na amostra e quais são as diferenças composicionais do filme dielétrico oriundas da utilização de diferentes gases nitretantes. Essas questões são muito relevantes para a otimização do processo de nitretação e para a compreensão do papel do N na passivação de estados eletrônicos presentes na interface SiO<sub>2</sub>/SiC. Assim, no presente

trabalho, são investigados os perfis de concentração de N e de O incorporados em estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC submetidas a tratamentos térmicos em atmosferas de NO e N<sub>2</sub>O. Para tanto, são utilizadas as técnicas de traçagem isotópica e perfilometria com resolução subnanométrica. Os resultados obtidos para os filmes crescidos sobre SiC foram comparados com os de amostras preparadas de forma similar sobre Si. A incorporação de N em filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos sobre Si já foi largamente investigada [50] servindo, assim, de base de comparação para estudos de nitretação da estrutura SiO<sub>2</sub>/SiC.

## 7.2 Procedimento Experimental

No presente estudo, foram utilizadas lâminas de SiC do polítipo 4H polidas na face (0001), fornecidas pela empresa CREE Inc. Sobre elas, havia uma camada epitaxial dopada com Al ( $2 \times 10^{16}$  átomos·cm<sup>-3</sup>). Essas lâminas foram submetidas a um processo de limpeza, que consistiu num ataque químico em uma solução aquosa de HF (10%), seguido de um enxágüe em água. Lâminas de Si (100) (tipo n, 10 Ω·cm) sofreram o mesmo processo.

Após a limpeza, as lâminas de SiC foram oxidadas no forno de fluxo dos Laboratórios da Universidade de Vanderbilt (Nashville, EUA), utilizando oxigênio borbulhado em água mantida a 95° C. As amostras foram oxidadas por 30 min a uma temperatura de 1150 °C. Paralelamente, as lâminas de Si foram oxidadas no forno de atmosfera estática do mesmo laboratório por 25 min a uma temperatura de 900°C. A pressão de O<sub>2</sub> utilizada foi a atmosférica.

A espessura dos filmes de SiO<sub>2</sub> crescidos nos diferentes tipos de amostra foi determinada utilizando-se a técnica de espectrometria de retroespalhamento Rutherford, na qual alinhou-se o feixe de íons incidentes com a direção (0001) do substrato (c-RBS) (ver Seção 3.2). As espessuras obtidas por esse método foram de 20 e 30 nm para óxidos crescidos sobre Si e SiC respectivamente.

Determinadas as espessuras dos óxidos em cada amostra, realizou-se a etapa de nitretação das mesmas. Para tanto, foram utilizados dois gases: i) óxido nítrico (NO) enriquecido isotopicamente a 99,7% com os isótopos raros  $^{15}\text{N}$  e  $^{18}\text{O}$  ( $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ ) e ii) óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) enriquecido a 99,3% com o isótopo  $^{15}\text{N}$  ( $^{15}\text{N}_2\text{O}$ ). Os tratamentos térmicos foram realizados no forno de pressão estática do Laboratório de Traçadores Isotópicos do IQ-UFRGS (descrito no Capítulo 2) cuja pressão de base, antes da pressurização com o gás de interesse, era de aproximadamente  $10^{-6}$  mbar. Os tempos de tratamento foram de 1 e 4 h sob uma pressão de gás nitretante de 10 mbar.

As densidades superficiais de  $^{15}\text{N}$  e  $^{18}\text{O}$  foram determinadas pela técnica de análise por reações nucleares (NRA) utilizando as reações  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ , induzida por prótons de 1 MeV, e  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , induzida por prótons de 730 keV (ver seções 3.3.1 e 3.3.2). Utilizando partículas incidentes com essas energias, estamos em regiões de platô das curvas de seção de choque das respectivas reações nucleares. A corrente do feixe de prótons foi mantida constante em torno de 100 nA em ambos os casos.

Os perfis de concentração de  $^{15}\text{N}$  e  $^{18}\text{O}$  foram obtidos utilizando reações nucleares com ressonâncias estreitas nas respectivas curvas de seção de choque (NRP) (Seções 3.3.3 e 3.3.4). As reações utilizadas foram a  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ , induzida por prótons em torno de 429 keV, e a  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , induzida por prótons em torno de 151 keV. A corrente do feixe de íons foi mantida constante, em torno de 1  $\mu\text{A}$ , durante todos os experimentos. O ângulo entre a normal a superfície da amostra e o eixo de incidência do filme foi ajustado em  $65^\circ$  com o intuito de aumentar a resolução em profundidade da análise. As curvas de excitação obtidas experimentalmente são interpretadas utilizando-se o programa SPACES [29], baseado na teoria estocástica de perda de energia de íons na matéria, com o objetivo de determinar os perfis de concentração dos elementos de interesse nas amostras (ver Seção 3.3).

### 7.3 Resultados, Discussão e Conclusões Parciais

Na Figura 7.2, são mostradas as curvas de excitação das reações nucleares  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  e  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  da amostra de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  tratada em 10 mbar de  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$  a  $1000^\circ\text{C}$  por 4 h. Nelas, é possível observar a boa concordância da curva teórica com os dados experimentais. A partir dessa simulação é possível obter os perfis de concentração mostrados nas Figuras 7.3 e 7.4.

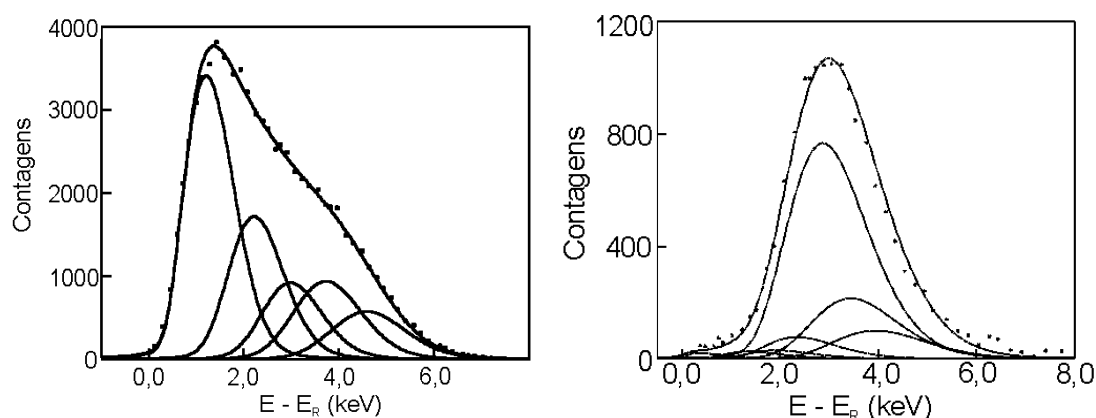


Figura 7.2 – Curvas de excitação das reações nucleares  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  ( $E_R=151$  keV) (esquerda) e  $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$  ( $E_R=429$  keV) (direita) de amostras de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  tratadas em 10 mbar de  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$  a  $1000^\circ\text{C}$  por 4 h. Os pontos correspondem aos dados experimentais e as linhas às curvas de excitação teóricas (componentes e sua soma) obtidas supondo os perfis de  $^{15}\text{N}$  e  $^{18}\text{O}$  mostrados nas Figuras 7.3 e 7.4.

As quantidades de  $^{15}\text{N}$  e  $^{18}\text{O}$  incorporadas pelos tratamentos térmicos em atmosferas de  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$  são mostradas na Tabela 7.1. Os tratamentos realizados em  $^{15}\text{N}_2\text{O}$  das amostras de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  incorporaram quantidades de  $10^{13}$  átomos- $\text{cm}^{-2}$  aproximadamente, valor próximo ao limite de detecção do NRA. Assim, não foi possível obter o perfil de concentração de  $^{15}\text{N}$  nas amostras tratadas em óxido nitroso. Os resultados indicam grandes diferenças na incorporação de N dependendo do gás nitretante que é utilizado. Esses resultados podem explicar as diferentes características elétricas obtidas de

estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC submetidas a tratamentos em NO e N<sub>2</sub>O [66]. Nessa referência, os tratamentos térmicos de estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC a 1100°C em NO diminuíram sensivelmente a densidade de estados eletrônicos na interface, enquanto que a realização dos mesmos tratamentos em N<sub>2</sub>O aumentou a densidade de estados. Sabe-se que a concentração de NO durante tratamentos térmicos acima de 1000 K é praticamente constante, ocorrendo sua decomposição com a formação de pequenas quantidades de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> [70]. Já o N<sub>2</sub>O, quando utilizado em tratamentos térmicos de altas temperaturas, decompõe-se rapidamente em N<sub>2</sub> (60 %), O<sub>2</sub> (25 %) e NO (15 %) [71]. Assim, um tratamento térmico em N<sub>2</sub>O pode ser considerado primordialmente como uma reoxidação da amostra em O<sub>2</sub>. Apesar de N também ser incorporado, a quantidade final é muito baixa, não chegando a compensar o efeito da reoxidação em O<sub>2</sub>, que é de aumentar a densidade de estados eletrônicos na interface [72].

Tabela 7.1 – Tempo de tratamento em <sup>15</sup>N<sup>18</sup>O das amostras de SiO<sub>2</sub>/Si e SiO<sub>2</sub>/SiC e respectivas quantidades totais de <sup>15</sup>N e <sup>18</sup>O incorporadas.

Substrato	Tempo de tratamento em <sup>15</sup> N <sup>18</sup> O	Quantidade total (10 <sup>15</sup> cm <sup>-2</sup> )	
		<sup>15</sup> N	<sup>18</sup> O
Si	1	1,6	19,6
Si	4	2,2	44,6
SiC	1	0,1	15,9
SiC	4	0,2	51,0

Comparando as quantidades de <sup>15</sup>N obtidas para um determinado tempo de tratamento em <sup>15</sup>N<sup>18</sup>O, observa-se a maior incorporação desse elemento nas amostras preparadas sobre Si do que nas sobre SiC. A diferença é de aproximadamente uma ordem de grandeza. Essa diferença na taxa de incorporação de N das amostras de SiO<sub>2</sub>/SiC e de SiO<sub>2</sub>/Si é da mesma ordem de grandeza que a observada na taxa de oxidação térmica desses dois materiais semicondutores. Assim, os fatores que originam as diferenças nas

taxas de oxidação desses materiais devem ser os mesmos que influem na incorporação de N.

Os perfis de  $^{15}\text{N}$  obtidos para as amostras  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  (Figura 7.3.a) são similares aos obtidos para as amostras  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (Figura 7.3.b).  $^{15}\text{N}$  é incorporado principalmente junto à interface formada entre o filme de óxido e o substrato semiconductor. No caso dos filmes crescidos sobre SiC, o perfil de  $^{15}\text{N}$  é centrado em uma região próxima a interface, no interior do filme de  $\text{SiO}_2$ . Já no caso dos filmes crescidos sobre Si, o perfil é centrado sobre a interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Além disso, a largura do perfil é maior no caso das amostras de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . As possíveis causas de tais diferenças são a rugosidade da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  ou mudanças na composição e/ou estrutura do óxido próximo a região interfacial. Um exemplo dessas mudanças seria a presença de C. Jamet *et al.* [69] observaram essas alterações utilizando a técnica de XPS, pela qual eles detectaram a presença de C na forma gráfica nessa região. Após tratamento em NO, eles observaram a diminuição da concentração desses compostos e a formação de ligações C-N. As concentrações máximas de N observadas nos perfis da Figura 7.3 estão de acordo com os resultados de quantidade total obtidos por NRA: nas amostras de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  observam-se concentrações uma ordem de grandeza maiores do que nas amostras de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ .

Os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  das amostras de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  (Figura 7.4.a) mostram um gradiente de concentração, no qual as quantidades de  $^{18}\text{O}$  apresentam um valor máximo junto à superfície do óxido e diminuem à medida que se aproximam da interface. Esses perfis são muito parecidos com os obtidos das amostras de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Além disso, as quantidades de  $^{18}\text{O}$  incorporadas são semelhantes em ambos substratos para um mesmo tempo de tratamento em  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$  (Tabela 7.1). Apesar das semelhanças, há um acúmulo de  $^{18}\text{O}$  junto à interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  que não é observado no caso das amostras de SiC. Isso provavelmente está relacionado com a formação de compostos gasosos de C e O, fato que explicaria a remoção de C da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  como observado na Referência 66 e a não acumulação de  $^{18}\text{O}$  na interface. Os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  indicam que o mecanismo de troca isotópica que existe na superfície e no volume do óxido é o mesmo para óxidos crescidos sobre Si e SiC.



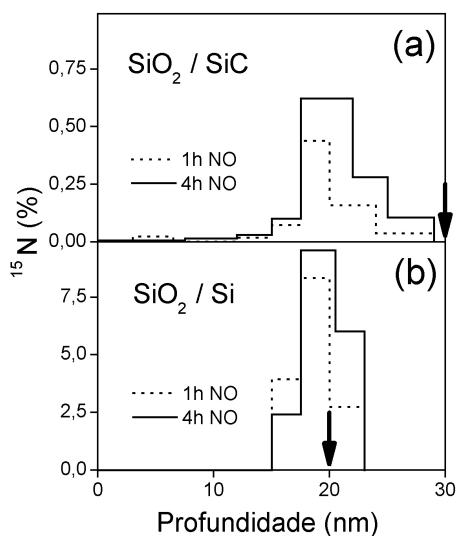


Figura 7.3 – Perfis de concentração de <sup>15</sup>N nas amostras (a) SiO<sub>2</sub>/SiC e (b) SiO<sub>2</sub>/Si tratadas em 10 mbar de <sup>15</sup>N<sup>18</sup>O a 1000°C por 1 h (linhas tracejadas) e 4 h (linhas contínuas). A origem do eixo horizontal corresponde à superfície, enquanto que a interface SiO<sub>2</sub>/SiC encontra-se em aproximadamente 30 nm e a interface SiO<sub>2</sub>/Si, em aproximadamente 20 nm (conforme indicam as setas). Os eixos verticais dos perfis de concentração correspondem à fração atômica de <sup>15</sup>N no filme dielétrico.

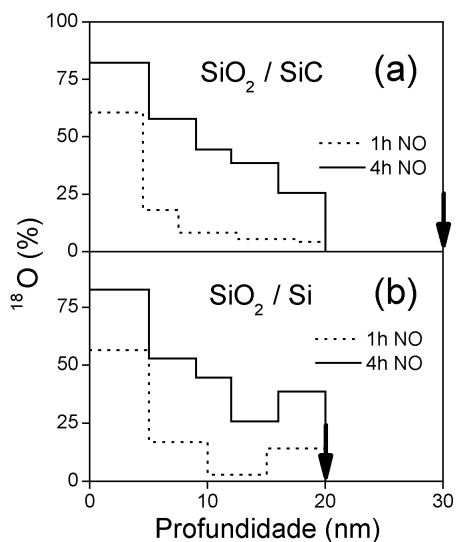


Figura 7.4 - Perfis de concentração de <sup>18</sup>O nas amostras (a) SiO<sub>2</sub>/SiC e (b) SiO<sub>2</sub>/Si tratadas em 10 mbar de <sup>15</sup>N<sup>18</sup>O a 1000°C por 1 h (linhas tracejadas) e 4 h (linhas contínuas). A origem do eixo horizontal corresponde à superfície, enquanto que a interface SiO<sub>2</sub>/SiC encontra-se em aproximadamente 30 nm e a interface SiO<sub>2</sub>/Si em aproximadamente 20 nm (conforme indicam as setas). Os eixos verticais dos perfis de concentração correspondem à fração atômica de <sup>18</sup>O no filme dielétrico.

Como esse mecanismo é uma característica exclusiva do óxido e não do substrato semiconductor, essa é mais uma evidência de que o óxido crescido sobre SiC é quimicamente semelhante ao crescido sobre Si. A troca isotópica que ocorre entre átomos de O na superfície do óxido com átomos de O do gás nitretante (NO) já foi observada em outro estudo onde estruturas SiO<sub>2</sub>/Si foram também nitretadas em NO [73].

Resumindo os resultados obtidos neste Capítulo, foi observado que nitretações utilizando N<sub>2</sub>O incorporam pouco N ( $\sim 10^{13}$  átomos·cm<sup>-2</sup>) em comparação aos tratamentos realizados em NO ( $\sim 10^{14}$  átomos·cm<sup>-2</sup>). Esse último valor é uma ordem de grandeza menor ao obtido em nitretações de estruturas SiO<sub>2</sub>/Si preparadas de maneira similar. Como no caso das amostras de SiO<sub>2</sub>/Si, observa-se nas amostras de SiO<sub>2</sub>/SiC a troca isotópica de átomos de O do gás com os da superfície do óxido e a difusão e reação na interface SiO<sub>2</sub>/SiC da molécula de NO quando da nitretação com esse gás. Os perfis de concentração de <sup>18</sup>O na superfície e no volume dos óxidos crescidos sobre Si e SiC são semelhantes, confirmando a semelhança química desses óxidos. Apesar disso, a incorporação de N na interface SiO<sub>2</sub>/SiC é menor do que na interface SiO<sub>2</sub>/Si, semelhante às diferentes taxas de oxidação de Si e SiC. A incorporação de N próximo à interface é uma possível explicação para as características elétricas superiores de estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC nitretadas em NO em comparação às nitretadas em N<sub>2</sub>O. Os resultados obtidos nesse estudo encontram-se nas publicações relacionadas no Apêndice I. Esse estudo serviu de base para a investigação do papel do N na passivação elétrica de defeitos eletricamente ativos na interface SiO<sub>2</sub>/SiC realizada pelo professor Leonard C. Feldman *et al.* [74].

## 8 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Resumindo as conclusões da presente tese, temos que, no estudo dos estágios iniciais da oxidação térmica do SiC, observaram-se os primeiros produtos da reação entre o oxigênio e o substrato de SiC, que são compostos onde os átomos de Si encontram-se ligados a um número variável de átomos de C e O, denominados oxicarbeto de Si ( $\text{SiC}_x\text{O}_y$ ). Em etapas posteriores, os átomos de Si são progressivamente oxidados até a formação de  $\text{SiO}_2$  estequiométrico. Como observado pelas técnicas utilizadas nesse estudo,  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  estão na superfície da amostra mesmo após a última etapa de oxidação realizada, não ocorrendo a formação de uma camada pura de  $\text{SiO}_2$  estequiométrico. Isso indica que, em todas as etapas do trabalho, estamos estudando os estágios iniciais da oxidação do SiC. Esses estágios iniciais da oxidação térmica do SiC representam o ambiente reativo da interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  onde ocorre a formação de  $\text{SiO}_2$  em etapas posteriores do processo de crescimento do filme dielétrico, uma vez que o  $\text{O}_2$  é a espécie móvel. Assim, foi possível determinar a composição dessa região e compreender melhor esse processo para, em uma etapa posterior, tentar obter um melhor controle sobre as características elétricas da estrutura formada.

No estudo subsequente, foi possível distinguir as etapas limitantes do processo de crescimento térmico de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre Si e sobre SiC. Enquanto que no caso do Si a difusão da espécie oxidante através do filme de óxido formado é a etapa limitante, a reação dessa espécie com o semicondutor limita o crescimento de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC. Foi também constatado que a taxa de reação na região interfacial  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  é alterada ao longo do crescimento do filme de  $\text{SiO}_2$ . Esse fato pode ser a possível causa das discrepâncias observadas em resultados de cinética de oxidação e caracterização elétrica de estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  relatados na literatura. Os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  na superfície dos filmes de óxido e no volume dos mesmos são praticamente idênticos nas amostras de Si e SiC, evidenciando a similaridade dos óxidos nessas regiões. Já na região da interface  $\text{SiO}_2/\text{semicondutor}$ , os perfis de concentração são similares na forma (retangulares) mas

diferem na área e na máxima concentração de  $^{18}\text{O}$  incorporada, evidenciando, no caso do SiC, uma menor taxa de reação e uma zona reativa mais espessa. A partir desses resultados foi possível compreender melhor o processo de crescimento térmico de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC, o que é de fundamental importância para a elaboração de um modelo teórico que possa descrever o crescimento do filme em função dos parâmetros de oxidação (pressão de  $\text{O}_2$ , temperatura, tempo, etc...).

No estudo da oxidação térmica de SiC previamente irradiado com íons, foram observadas várias diferenças na estrutura  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  oriundas da irradiação iônica. A principal diferença é a taxa de crescimento do filme dielétrico, que é muito maior no caso do substrato irradiado. Além da taxa de crescimento do filme de  $\text{SiO}_2$ , também foram investigadas algumas características da estrutura formada que poderiam ser modificadas pela irradiação e afetar as propriedades elétricas da mesma. Análises de XPS evidenciaram diferenças estruturais e eletrônicas induzidas pela irradiação no filme de óxido formado e no substrato. Além das diferenças observadas ao comparar amostras submetidas ou não à irradiação, também foram observadas diferenças ao comparar amostras irradiadas e oxidadas por diferentes tempos. Diferentes estágios de recristalização foram atingidos pela camada amorfizada remanescente, que é consumida progressivamente ao longo da oxidação. O processo de recristalização dá origem à rugosidade observada na superfície do óxido e na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Quando toda camada amorfizada é consumida, a rugosidade decresce e o material consumido passa a ser o monocristal. Assim, as propriedades elétricas da estrutura final devem depender da espessura da camada amorfizada remanescente. Dessa forma, os presentes resultados não excluem a irradiação iônica como ferramenta de processamento do SiC, mas evidenciam a necessidade do consumo total da camada irradiada para o crescimento de filmes dielétricos com as características elétricas requeridas.

No estudo da nitretação de estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ , foi observado que, utilizando  $\text{N}_2\text{O}$  como gás nitretante, incorpora-se pouco N ( $\sim 10^{13}$  átomos  $\cdot$   $\text{cm}^{-2}$ ) em comparação aos tratamentos realizados em NO ( $\sim 10^{14}$  átomos  $\cdot$   $\text{cm}^{-2}$ ). Esse último valor é uma ordem de grandeza menor do que o obtido em nitretações de estruturas  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  preparadas de

maneira similar. Como no caso das amostras de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , observa-se nas amostras de  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  a troca isotópica de átomos de O do gás com os da superfície do óxido e a difusão e reação na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  da molécula de NO quando da nitretação com esse gás. Os perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  na superfície e no volume dos óxidos crescidos sobre Si e SiC são semelhantes, confirmando a semelhança química desses óxidos. Apesar disso, a incorporação de N na interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  é uma ordem de grandeza menor do que na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , como o são as taxas de oxidação de Si e SiC. A incorporação de N próximo a interface é uma possível explicação para a características elétricas superiores de estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  nitretadas me NO em comparação com as nitretadas em  $\text{N}_2\text{O}$ .

Quanto às perspectivas de continuação desse trabalho, pretende-se investigar mais profundamente os mecanismos do crescimento térmico de filmes de  $\text{SiO}_2$  sobre SiC. Para tanto, possíveis estudos a serem realizados são os seguintes:

- estudo de traçagem isotópica do Si, no qual será investigada a possível injeção de intersticiais de Si na zona próxima à interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ . Esse mecanismo é uma possível explicação para a largura da zona reativa, que é mais espessa no caso de estruturas  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  do que nas estruturas  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .
- determinação dos perfis de C na estrutura  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  formada, investigando-se um possível acúmulo desse elemento na região próxima a interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  e como é modificado o perfil de concentração desse elemento alterando-se os parâmetros da oxidação térmica (principalmente temperatura).
- oxidações seqüenciais em  $^{18}\text{O}_2$  e  $^{16}\text{O}_2$ , e posterior determinação do perfil de concentração do  $^{18}\text{O}$ , a fim de se investigar a presença de átomos de O da primeira etapa de oxidação na zona reativa próxima à interface  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$ .
- elaboração de um modelo teórico para o processo de oxidação térmica do SiC, baseado nos resultados das investigações sobre as cinéticas de crescimento e sobre os mecanismos de transporte atômico envolvidos nesse processo.

- investigação de modificações no processo de oxidação térmica do SiC (tempo, gases utilizados, temperatura, etc.) para o crescimento de filmes de SiO<sub>2</sub> com as requeridas propriedades elétricas. Para tanto, serão necessárias técnicas de caracterização elétrica das estruturas SiO<sub>2</sub>/SiC resultantes.

## 9 REFERÊNCIAS

- [1] WESCH, W. Silicon carbide: synthesis and processing. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 116, n. 1/4, p. 305-321, Aug. 1996.
- [2] IWAMI, M. Silicon carbide: fundamentals. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, Amsterdam, v. 466, n. 2, p. 406-411, July 2001.
- [3] MASRI, P. Silicon carbide and silicon carbide-based structures: the physics of epitaxy. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 48, n. 1/4, p. 1-51, Nov. 2002.
- [4] GREEN, M. L.; GUSEV, E. P.; DEGRAEVE, R.; GARFUNKEL, E. L. Ultrathin (< 4 nm) SiO<sub>2</sub> and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 90, n. 5, p. 2057-2121, Sept. 2001.
- [5] LIPKIN, L. A.; PALMOUR, J. W. Insulator investigation on SiC for improved reliability. **IEEE Transactions on Electron Devices**, New York, v. 46, n. 3, p. 525-532, Mar. 1999.
- [6] JOHNSON, C. M.; WRIGHT, N. G.; UREN, M. J.; HILTON, K. P.; RAHIMO, M.; HINCHLEY, D. A.; KNIGHTS, A. P.; MORRISON, D. J.; HORSFALL, A. B.; ORTOLLAND, S.; O'NEILL, A. G. Recent progress and current issues in SiC semiconductor devices for power applications. **IEEE Proceedings: Circuits Devices and Systems**, Hertford, v. 148, n. 2, p. 101-108, Apr. 2001.
- [7] AFANAS'EV, V. V. Electronic properties of SiO<sub>2</sub>/SiC interfaces. **Microelectronic Engineering**, Amsterdam, v. 48, n. 1/4, p. 241-248, Sept. 1999.
- [8] COOPER, Jr., J. A. Critical material and processing issues of SiC electronic devices. **Materials Science and Engineering B**, Amsterdam, v. 44, n. 1/3, p. 387-391, Feb. 1997.
- [9] RATNER, B.; CASTNER, D. Electron spectroscopy for chemical analysis. In: VICKERMAN, J. C. (Ed.). **Surface analysis: the principal techniques**. New York: John Wiley, 1997. p. 43-98.

- [10] HÜFNER, S. **Photoelectron spectroscopy**. Heidelberg: Springer-Verlag, 1996.
- [11] SEAH, M. P. Quantification of AES and XPS. In: BRIGGS, D.; SEAH, M. P. (Eds.). **Practical surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy**. New York: John Wiley, 1985. p. 186.
- [12] RIVIERE, J. C. Instrumentation. In: BRIGGS, D.; SEAH, M.P. (Eds.). **Practical surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy**. New York: John Wiley, 1985. p. 17-84.
- [13] CHU, W.-K.; MAYER, J. W., NICOLET; M.-A. **Backscattering spectrometry**. New York: Academic Press, 1978.
- [14] BIRD, J. R.; WILLIAMS, J. S. **Ion beams for materials analysis**. New York: Academic Press, 1989.
- [15] NIEHUS, H.; HEILAND, W.; TAGLAUER, E. Low-energy ion scattering at surfaces. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 17, p. 213-303, May 1993.
- [16] HAGSTRUM, Theory of Auger ejection of electrons from metals by ions. **Physical Review**, New York, v. 96, n. 2, p. 336-365, Oct. 1954.
- [17] FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W.; PICRAUX, S. T. **Materials analysis by ion channeling**. New York: Academic Press, 1982.
- [18] RIGO, S. Silica films on silicon: techniques and mechanisms of growth, the theories of silicon oxidation. In: BARBOTTIN, G.; VAPAILLE, A. (Eds.). **Instabilities in silicon devices: silicon passivation and related instabilities**. Amsterdam: Elsevier, 1986. p. 5-100.
- [19] JOHNSON, M. B.; ZVANUT, M. E.; RICHARDSON, O. HF chemical etching of SiO<sub>2</sub> on 4H and 6H SiC. **Journal of Electronic Materials**, Warrendale, v. 29, n. 3, p. 368-371, Mar. 2000.
- [20] TAGLAUER, E. Low-energy ion scattering and Rutherford backscattering. In: VICKERMAN, J. C. (Ed.). **Surface analysis: the principal techniques**. New York: John Wiley, 1997. p. 215-266.



- [21] STEDILE, F. C. **Análise por feixes de íons de filmes finos dielétricos depositados por sputtering reativo e crescidos termicamente**. 1993. 171 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1993.
- [22] LORENZ-WIRZBA, H.; SCHMALBRODK, P.; TRAUUVETTER, H. P.; WIESCHER, M.; ROLFS, C. The  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  reaction at stellar energies. **Nuclear Physics A**, Amsterdam, v. 313, n. 3, p. 346-362, Jan. 1979.
- [23] AMSEL, G.; NADAI, J. P.; D'ARTEMARE, E.; DAVID, D.; GIRARDI, E.; MOULIN, J. Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV van de Graaff. **Nuclear Instruments and Methods**, Amsterdam, v. 92, n. 4, p. 481-498, Apr. 1971.
- [24] ROSA, E. B. O. da. **Estágios iniciais de crescimento térmico de filmes de óxido de silício sobre silício**. 2000. 77 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- [25] TESMER, J.; NASTASI, M. **Handbook of modern ion beam analysis**. Pittsburg: MRS, 1995.
- [26] ZIEGLER, J. F. Particle interactions with matter. Disponível em: <<http://www.srim.org/>>. Acesso em: 21 jan. 2003.
- [27] SAWICKI, J. A.; DAVIES, J. A.; JACKMAN, T. E. Absolute calibration of the  $^{15}\text{N}(d,\alpha_0)^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}(p,\alpha_0)^{12}\text{C}$  reaction cross sections. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 15, n. 1/6, p. 530-534, Apr. 1986.
- [28] BATTISTIG, G.; AMSEL, G.; d' ARTEMARE, D.; VICKRIDGE, I. C. A very narrow resonance in  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  near 150 keV: application to isotopic tracing. I. Resonance width measurement. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 61, n. 4, p. 369-376, Oct. 1991.
- [29] VICKRIDGE, I. C.; AMSEL, G. SPACES: a PC implementation of the stochastic theory of energy loss for narrow-resonance depth profiling. **Nuclear instruments and methods in physics research B**, Amsterdam, v. 45, n. 1/4, p. 6-11, Jan. 1990.

- [30] VICKRIDGE, I. C. Depth resolution and narrow nuclear resonance profiling. **Current Applied Physics**, Amsterdam, v. 3, p. 51-55, Feb. 2003.
- [31] HERRMANN, P. S. P.; SILVA, M. A. P. da; BERNARDES FILHO, R.; JOB, A. E.; COLNAGO, L. A.; FROMMER, J. E.; MATTOSO, L. H. C. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 7, n. 4, p. 51-61, out./dez. 1997.
- [32] LEGGETT, G. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy. In: VICKERMAN, J. C. (Ed.). **Surface analysis: the principal techniques**. New York: John Wiley, 1997. p. 393-444.
- [33] LI, H. Q. Atomic force microscopy. The common AFM modes. Disponível em: <<http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/afm/firstpag.htm>>. Acesso em: 17 fev. 2003.
- [34] RAYNAUD, C. Silica films on silicon carbide: a review of electrical properties and device applications. **Journal of Non-crystalline Solids**, Amsterdam, v. 280, p. 1-31, Feb. 2001.
- [35] VATHULYA, V. R.; WANG, D. N.; WHITE, M. H. On the correlation between the carbon content and the electrical quality of thermally grown oxides on p-type 6H-silicon carbide. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 73, n. 15, p. 2161-2163, Oct. 1998.
- [36] CHANG, K.; NUHFER, N. T.; PORTER, L. M.; WAHAB, Q. High-carbon concentrations at the silicon dioxide-silicon carbide interface identified by electron energy loss spectroscopy. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 77, n. 14, p. 2186-2188, Oct. 2000.
- [37] ÖNNEBY, C.; PANTANO, C. G. Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO<sub>2</sub> interface. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, Woodbury, v. 15, n. 3, p. 1597-1602, May/June 1997.
- [38] HORNETZ, B.; MICHEL, H.-J.; HALBRITTER, J. ARXPS studies of SiO<sub>2</sub>-SiC interfaces and oxidation of 6H SiC single crystal Si-(001) and C(001). **Journal of Materials Research**, Pittsburgh, v. 9, n. 12, p. 3088-3094, Dec. 1994.

- [39] BUCZKO, R.; PENNYCOOK, J.; PANTELIDES, S. T. Bonding arrangements at the Si-SiO<sub>2</sub> and SiC-SiO<sub>2</sub> interfaces and a possible origin of their contrasting properties. **Physical Review Letters**, Melville, v. 84, n. 5, p. 943-946, Jan. 2000.
- [40] JERNIGAN, G. G.; STAHLBUSH, R. E.; SAKS, N. S. Effect of oxidation and reoxidation on the oxide-substrate interface of 4H- and 6H-SiC. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 77, n. 10, p. 1437-1439, Sept. 2000.
- [41] AFANAS'EV, V. V.; STESMANS, A.; BASSLER, M.; PENSL, G.; SCHULZ, M. J.; HARRIS, C. I. Elimination of SiC/SiO<sub>2</sub> interface states by preoxidation ultraviolet-ozone cleaning. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 68, n. 15, p. 2141-2143, Apr. 1996.
- [42] WANG, S.; Di VENTRA, M.; KIM, S. G.; PANTELIDES, S. Atomic-scale dynamics of the formation and dissolution of carbon clusters in SiO<sub>2</sub>. **Physical Review Letters**, Melville, v. 86, n. 26, p. 5946-5949, June 2001.
- [43] KERN, W.; PUOTINEN, D. A. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. **RCA Review**, Princeton, v. 31, n. 2, 187-206, June 1970.
- [44] SHIRLEY, D. A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. **Physical Review B**, New York, v. 5, n. 12, p. 4709-4714, June 1972.
- [45] RIEHL-CHUDOBA, M.; SOUKIASSIAN, P.; JAUSSAUD, C.; DUPONT, S. Direct and Rb-promoted SiO<sub>x</sub>/β-SiC(100) interface formation. **Physical Review B**, Woodbury, v. 51, n. 20, p. 14300-14310, May 1995.
- [46] LU, Z. H.; McCaffrey, J. P.; BRAR, B.; WILK, G. D.; WALLACE, R. M.; FELDMAN, L. C.; TAY, S. P. SiO<sub>2</sub> film thickness metrology by X-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 71, n. 19, p. 2764-2766, Nov. 1997.
- [47] AMY, F.; SOUKIASSIAN, P.; HWU, Y. K.; BRYLINSKI, C. SiO<sub>2</sub>/6H-SiC(0001)3x3 initial interface formation by Si overlayer oxidation. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 75, n. 21, p. 3360-3362, Nov. 1999.
- [48] DEAL, B. E.; GROVE, A. S. General relationship for thermal oxidation of silicon. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 36, n. 12, p. 3770-3778, Dec. 1965.

- [49] VICKRIDGE, I. C.; TROMSON, D.; TRIMAILLE, I.; GANEM, J.-J.; SZILÁGYI, E.; BATTISTIG, G. Oxygen isotopic exchange occurring during dry thermal oxidation of 6H SiC. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 190, p. 574-578, May 2002.
- [50] BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 36, n. 1/8, p. 1-166, Dec. 1999.
- [51] VICKRIDGE, I. C.; GANEM, J.-J.; BATTISTIG, G.; SZILÁGYI, E. Oxygen isotopic tracing study of the dry thermal oxidation of 6H SiC. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 161/163, p. 462-466, Mar. 2000.
- [52] TRIMAILLE, I.; RIGO, S. Use of  $^{18}\text{O}$  isotopic labeling to study thermal dry oxidation of silicon as a function of temperature and pressure. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 39, n. 1/4, p. 65-80, Oct. 1989.
- [53] BAUMVOL, I. J. R.; KRUG, C.; STEDILE, F. C.; GORRIS, F.; SCHULTE, W. H. Isotopic substitution of Si during thermal growth of ultrathin silicon-oxide films on Si(111) in  $\text{O}_2$ . **Physical Review B**, Melville, v. 60, n. 3, p. 1492-1495, July 1999.
- [54] SINGH, N.; RYS, A. Thermal oxidation and electrical properties of silicon carbide metal-oxide-semiconductor structures. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 73, n. 3, p. 1279-1283, Feb. 1993.
- [55] NIPOTI, R.; MADRIGALI, M.; SAMBO, A. A study about the wet oxidation of crystalline and ion damaged 6H-SiC. **Materials Science and Engineering B**, Amsterdam, v. 61/62, p. 475-479, July 1999.
- [56] ALOK, D.; BALIGA, B. J. Kinetics of enhanced thermal oxidation of silicon carbide using amorphization by ion implantation. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 144, n. 3, p. 1135-1137, Mar. 1997.
- [57] YONEDA, T.; NAKATA, T.; WATANABE, M.; KITABATAKE, M. Characterization of an enhanced thermal oxide layer on 6H-SiC using ion irradiation. **Materials Science and Engineering B**, Amsterdam, v. 61/62, p. 502-505, July 1999.

- [58] ALOK, D.; BALIGA, J.; McLARTY, P. K. Thermal oxidation of 6H-silicon carbide at enhanced growth rates. **IEEE Electron Device Letters**, New York, v. 15, n. 10, p. 424-426, Oct. 1994.
- [59] DOOLITTLE, L. R. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 9, n. 3, p. 344-351, June 1985.
- [60] NIPOTI, R.; PARISINI, A. Structural characterization of Ar<sup>+</sup>-ion-amorphized 6H-SiC wafers annealed at 1100°C in N<sub>2</sub> or wet O<sub>2</sub> ambient. **Philosophical Magazine B**, London, v. 80, n. 4, p. 647-659, Apr. 2000.
- [61] AMY, F.; SOUKIASSIAN, P.; HWU, Y. K.; BRYLINSKI, C. Si-rich 6H- and 4H-SiC(0001) 3x3 surface oxidation and initial SiO<sub>2</sub>/SiC interface formation from 25 to 650°C. **Physical Review B**, Melville, v. 65, n. 16, 165323 11 p., Apr. 2002.
- [62] KOH, A.; KESTLE, A.; WRIGHT, C.; WILKS, S. P.; MAWBY, P. A.; BOWEN, W. R. Comparative surface studies on wet and dry sacrificial thermal oxidation on silicon carbide. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 174, p. 210-216, Apr. 2001.
- [63] JERNIGAN, G. G.; STAHLBUSH, R. E.; DAS, M. K.; COOPER, Jr., J. A.; LIPKIN; L. A. Interfacial differences between SiO<sub>2</sub> grown on 6H-SiC and on Si (100). **Applied Physics Letters**, Melville, v. 74, n. 10, p. 1448-1450, Mar. 1999.
- [64] DIMITRIJEV, S.; JAMET, P. Advances in SiC power MOSFET technology. **Microelectronics Reliability**, Amsterdam, v. 43, p. 225-233, Feb. 2003.
- [65] SCHÖRNER, R.; FRIEDRICHS, P.; PETERS, D.; STEPHANI, D.; DIMITRIJEV, S.; JAMET, P. Enhanced channel mobility of 4H-SiC metal-oxide-semiconductor transistors fabricated with standard polycrystalline silicon technology and gate-oxide nitridation. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 80, n. 22, p. 4253-4255, June 2002.
- [66] LI, H.-F.; DIMITRIJEV, S.; HARRISON, H. B.; SWEATMAN, D. Interfacial characteristics of N<sub>2</sub>O and NO nitrided SiO<sub>2</sub> grown on SiC by rapid thermal processing. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 70, n. 15, p. 2028-2030, Apr. 1997.

- [67] TANNER, P.; DIMITRIJEV, S.; LI, H. F.; SWEATMAN, D.; PRINCE, K. E.; HARRISON, H. B. SIMS analysis of nitrided oxides grown on 4H-SiC. **Journal of Electronic Materials**, Warrendale, v. 28, n. 2, p. 109-111, Feb. 1999.
- [68] LI, H. F.; DIMITRIJEV, S.; SWEATMAN, D.; HARRISON, H. B.; TANNER, P.; FEIL, B. Investigation of nitric oxide and Ar annealed SiO<sub>2</sub>/SiC interfaces by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 86, n. 8, p. 4316-4321, Oct. 1999.
- [69] JAMET, P.; DIMITRIJEV, S.; TANNER, P. Effects of nitridation in gate oxides grown on 4H-SiC. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 90, n. 10, p. 5058-5063, Nov. 2001.
- [70] WU, R. J.; YEH, C. T. Activation energy for thermal decomposition of nitric oxide. **International Journal of Chemical Kinetics**, New York, v. 28, n. 2, p. 89-94, Feb. 1996.
- [71] GUPTA, A.; TOBY, S.; GUSEV, E. P.; LU, H. C.; LI, Y.; GREEN, M. L.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E. Nitrous oxide gas phase chemistry during silicon oxynitride film growth. **Progress in Surface Science**, Oxford, v. 19, n. 1/4, p. 103-115, Sept./Dec. 1998.
- [72] HARRIS, C.; AFANAS'EV, V. V. SiO<sub>2</sub> as an insulator for SiC devices. **Microelectronic Engineering**, Amsterdam, v. 36, p. 167-174, June 1997.
- [73] BAUMVOL, I. J. R.; GANEM, J.-J.; GOSSET, L. G.; TRIMAILLE, I.; RIGO, S. Incorporation of oxygen and nitrogen in ultrathin films of SiO<sub>2</sub> annealed in NO. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 72, n. 23, p. 2999-3001, June 1998.
- [74] CHUNG, G. Y.; TIN, C. C.; WILLIAMS, J. R.; McDONALD, K.; Di VENTRA, M.; PANTELIDES, S. T.; FELDMAN, L. C.; WELLER, R. A. Effect of nitric oxide annealing on the interface trap densities near the band edges in the 4H polytype of silicon carbide. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 76, n. 13, p. 1713-1715, Mar. 2000.

## 10 APÊNDICE I - LISTA DE PUBLICAÇÕES DO AUTOR

- [1] \* I.C. VICKRIDGE, I. TRIMAILLE, J.-J. GANEM, S. RIGO, C. RADTKE, I.J.R. BAUMVOL, F.C. STEDILE, "Limiting step involved in the thermal growth of silicon oxide films on silicon carbide", **Physical Review Letters**, vol. 89, n. 25, 2002, art. 256102.
- [2] \* C. RADTKE, I.J.R. BAUMVOL, F.C. STEDILE, "Effects of ion irradiation in the thermal oxidation of SiC", **Physical Review B**, vol. 66, n. 15, 2002, art. 155437.
- [3] \* E.B.O. DA ROSA, C. KRUG, C. RADTKE, R.P. PEZZI, L. MIOTTI, R. BRANDÃO, J. MORAIS, I.J.R. BAUMVOL, F.C. STEDILE, "Surface and interface investigation of nanometric dielectric films on Si and on SiC", **Surface Review and Letters**, vol. 9, n. 1, 2002, p. 393-399.
- [4] C. RADTKE, R.V. BRANDÃO, R.P. PEZZI, J. MORAIS, I.J.R. BAUMVOL, F.C. STEDILE, "Characterization of SiC thermal oxidation", **Nuclear Instruments and methods in Physics Research B**, vol. 190, 2002, p. 579-582.
- [5] C. KRUG, C. RADTKE, F.C. STEDILE, I.J.R. BAUMVOL, "Isotope-beam modification of materials at eV energies", **Nuclear Instruments and methods in Physics Research B**, vol. 175, 2001, p. 705-710.
- [6] \* C. RADTKE, I.J.R. BAUMVOL, J. MORAIS, F.C. STEDILE, "Initial stages of SiC oxidation investigated by ion scattering and angle resolved x-ray photoelectron spectroscopy", **Applied Physics Letters**, vol. 78, n. 23, 2001, p. 3601-3603.
- [7] \* S.T. PANTELIDES, G. DUSCHER, M. DI VENTRA, R. BUCZKO, K. MCDONALD, M.B. HUANG, R.A. WELLER, I.J.R. BAUMVOL, F.C. STEDILE, C. RADTKE, S.J. PENNYCOOK, G. CHUNG, C.C. TIN, J.R. WILLIAMS, J.H. WON, L.C. FELDMAN, **Silicon Carbide and Related Materials – Materials Science Forum**, vol. 383-3, 2000, p. 1133-1136.

- [8] \* K. MCDONALD, M.B. HUANG, R.A. WELLER, L.C. FELDMAN, J.R. WILLIAMS, F.C. STEDILE, I.J.R. BAUMVOL, C. RADTKE, "Comparison of Nitrogen Incorporation in SiO<sub>2</sub>/SiC and SiO<sub>2</sub>/Si Structures", **Applied Physics Letters**, vol. 76, n. 5, 2000, p. 568-570.
- [9] T. D. M. SALGADO, C. RADTKE, C. KRUG, J. DE ANDRADE, I. J. R. BAUMVOL, "Effects of the final oxidation step on N and O distributions in silicon oxide/nitride/oxide ultrathin films", **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 146, n. 10, 1999, p. 3788-3793.
- [10] I.J.R. BAUMVOL, T.D.M. SALGADO, F.C. STEDILE, C. RADTKE, C. KRUG, "Isotopic substitution of N, O and Si in the thermal oxidation of nitrogen-deposited silicon", **Applied Physics Letters**, vol. 74, n. 13, 1999, p. 1872-1874.
- [11] T.D.M. SALGADO, F.C. STEDILE, C. KRUG, I.J.R. BAUMVOL, C. RADTKE, "Very low energy nitrogen implantation for ultrathin silicon oxynitride film formation", **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, vol. 148, n. 1-4, 1999, p. 252-256.
- [12] I.J.R. BAUMVOL, T.D.M. SALGADO, C. RADTKE, C. KRUG, J. DE ANDRADE, "Atomic transport across the interfaces during the formation of ultrathin silicon oxide/nitride/oxide films", **Applied Physics Letters**, vol. 73, n. 14, 1998, p. 1970 - 1972.
- [13] I.J.R. BAUMVOL, T.D.M. SALGADO, F.C. STEDILE, C. RADTKE E C. KRUG, "Effects of the surface deposition of nitrogen on the thermal oxidation of silicon in O<sub>2</sub>", **Journal of Applied Physics**, vol. 83, 1998, p. 5579 - 5581.
- [14] I.J.R. BAUMVOL, F.C. STEDILE, C. RADTKE, F.L. FREIRE JR., E. GUSEV, M.L. GREEN E D. BRASEN, "Nuclear reaction analysis of deuterium in ultrathin films of SiO<sub>2</sub> on Si", **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, vol. 136-138, 1998, p. 204-208.

\* As referências assinaladas estão diretamente relacionadas a esta tese.